Zur Struktur von Sulfanurchlorid $(NSOCl)_3$

von

Alfred Müller

aus Nürnberg

Zur Struktur von Sulfanurchlorid $(NSOCl)_3$

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Alfred M ü l l e r

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1962

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. V o l z

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. M e u w s e n

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Vorliegende Arbeit wurde vom Mai 1960 bis November 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Universitätsprofessor Dr. Alwin M e u w s e n
danke ich herzlich sowohl für seine Unterstützung und alle Ratschläge als auch für das dieser Arbeit stets entgegengebrachte Interesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0056

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung I

Allgemeiner Teil

1) A) α- und β-Sulfanurchlorid, Darstellung und Eigenschaften 3

B) $(NSOCl)_3$-Hydrolyse

α) im sauren Medium bei Raumtemperatur 5

β) mit $KHCO_3$ bei 0 - 10° C 7

γ) in $NaOH/H_2O_2$ bei 0° C 7

δ) in 5n NaOH bei Raumtemperatur 7

ε) in 5n NaOH bei Siedehitze 9

ζ) in 1n KOH bei 0° C 9

C) Oxydierende und reduzierende Eigenschaften von $(NSOCl)_3$

α) Nachweis von ClOH und SO_2 bei der $(NSOCl)_3$-Hydrolyse; Bestimmung der Oxydations- und Reduktionsäquivalente 10

β) Umsetzung von $(NSOCl)_3$ mit NH_3 in CCl_4 10

γ) $(NSOCl)_3$ mit überschüssigem Anilin in wasserfreiem Äther 11

2) Oxydationsversuche von $(NSOCl)_3$ mit O_3, Cl_2, SeO_2, C_2H_5OCl und SO_3 12

3) Reaktion von $(NSOCl)_3$ mit NH_3 in C_6H_6 13

4) Oxydationsversuch von $(NSOCl)_3$ mit $ClNH_2$ 14

5) Umsetzung von $(NSOCl)_3$ mit Anilin in Äther 18

6) $(NSOCl)_3$ und wasserfreies n-Butylamin bei Raumtemperatur 19

7) $(NSOCl)_3$ und wasserfreies Butylamin in siedendem Diäthyläther 21

8) $(NSOCl)_3$ und 98 proz. n-Butylamin bei Siedehitze 22

Reaktion von $(NSOCl)_3$ mit Anilin, dann mit
9) wasserfreiem n-Butylamin bei 0° C 22
10) 98 proz. Butylamin bei 0° C 23
11) 98 proz. Butylamin bei Siedehitze 24
12) Vergleich von α- und β-$(NSOCl)_3$ 26

Versuchsteil

1) Herstellung von Sulfanurchlorid 27
Analysenmethoden 29
Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Lösung 29
Dünnschicht-Chromatographie von Schwefelsäure-Amiden und -Imiden und ihren N-Butyl-Substitutionsprodukten 32
2) Versuche zur Oxydation von $(NSOCl)_3$ 48
3) Reaktion von $(NSOCl)_3$ mit NH_3 in C_6H_6 49
4) Oxydationsversuch von $(NSOCl)_3$ mit $ClNH_2$ 50
5) Reaktion von $(NSOCl)_3$ mit Anilin in wasserfreiem Äther 52
6) $(NSOCl)_3$ und wasserfreies n-Butylamin bei Raumtemperatur 53
7) $(NSOCl)_3$ und Butylamin in Diäthyläther bei Siedetemperatur 62
8) $(NSOCl)_3$ und 98 proz. Butylamin bei Siedehitze 68
Reaktion von $(NSOCl)_3$ mit Anilin, anschließend mit
9) wasserfreiem Butylamin bei 0° C 73
10) 98 proz. Butylamin bei 0° C 77
11) 98 proz. Butylamin bei Siedehitze 81
Literaturverzeichnis 83

Zusammenfassung

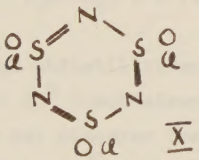
$(NSOCl)_3$ liefert mit $KHCO_3/H_2O$ bzw. $NaOH/H_2O_2$ Trisulfimid in einer Ausbeute von ≈50 bzw. 94 %.

Bei der Hydrolyse von $(NSOCl)_3$ sowie seinen Umsetzungen mit NH_3, $C_6H_5NH_2$, $C_4H_9NH_2$ entwickelt es oxydierende ("oxydierendes" Chlor) und reduzierende (S^{4+}) Eigenschaften.

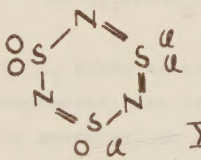
Oxydations-Versuche von $(NSOCl)_3$ mit C_2H_5OCl, SeO_2, Cl_2, O_3, SO_3 und insbesondere H_2NCl zeigen jedoch, daß Sulfanurchlorid nur Schwefel der Oxydationszahl 6+ enthält.

Aus der chemischen Literatur geht hervor, daß in wenigen Fällen Sulfochloride auch oxydierend wirken, wobei 2 Cl-Atome reagieren, die an ein S-Atom oder an zwei räumlich benachbarte S-Atome der Oxydationszahl 6+ gebunden sind. Es wird nachgewiesen, daß bei der Umsetzung von α-$(NSOCl)_3$ mit Anilin in wasserfreiem Äther ebenfalls zunächst 2 Cl-Atome reagieren.

Diesen Ergebnissen werden zwei Strukturen gerecht:



X



XI

zwischen denen wir durch Umsetzung von Sulfanurchlorid unter variierten Bedingungen mit Butylamin und nachfolgender Hydrolyse der Reaktionsprodukte unterscheiden.

$SO_4^{=}$, $H_2NSO_3^-$, $H_9C_4NHSO_3^-$, $HN(SO_3)_2^{=}$, $(H_2NSO_2)_2N^-$, $(H_2N)_2SO_2$, $H_2NSO_2NHC_4H_9$ und $O_2S(NHC_4H_9)_2$ werden in Mengenverhältnissen erhalten, die keinen Schluß auf die Struktur von $(NSOCl)_3$ zulassen.

In einer weiteren Versuchsreihe wird α-$(NSOCl)_3$ zunächst mit Anilin, dann unter variierten Bedingungen mit n-Butylamin zur Reaktion gebracht, und eine Hydrolyse des Reaktionsgemisches angeschlossen.

Es wird durchweg 1 $SO_3^{=}$ je $(NSOCl)_3$ gefunden; die beiden anderen S-Atome der Oxydationszahl 6+ reagieren, je nach Bedingung, verschieden oder gleichheitlich zu $H_2NSO_3^-$, $H_9C_4NHSO_3^-$, $(H_2NSO_2)_2N^-$, $(NH_2)_2SO_2$,

$H_2NSO_2NHC_4H_9$ und $O_2S(NHC_4H_9)_2$.

Daraus folgt Formel X als wahrscheinliche Struktur für α-$(NSOCl)_3$.

Auf die Ähnlichkeit von α - und β-Sulfanurchlorid in mehreren Umsetzungen wird hingewiesen, und die Möglichkeit einer cis-trans-Isomerie beider Verbindungen betont.

A l l g e m e i n e r T e i l

1) A) α- und β- Sulfanurchlorid $(NSOCl)_3$, Darstellung und Eigenschaften

Ephraim und Gurewitsch (1) erhielten beim Versuch Sulfaminsäurechlorid aus PCl_5 und $H_2N \cdot SO_3H$ darzustellen, eine sehr feuchtigkeitsempfindliche, farblose Substanz vom Smp. 33° C, der sie die Formel $OPCl_3 \cdot H_2NSO_3H$ zuschrieben und den Namen Trichlor-phosphazo-schwefelsäurechlorid gaben. Es gelang ihnen nicht, daraus $OPCl_3$ abzuspalten; beim Erhitzen hinterblieb ein zähes, dunkles Öl, das P, N, S und Cl in nicht deutbarem Atomverhältnis enthielt.

Kirssanow (2) untersuchte die Reaktion zwischen PCl_5 und $H_2N \cdot SO_3H$ erneut und fand, daß sie in CCl_4 oder beim trockenen Erhitzen glatt verläuft nach

$$H_2N \cdot SO_3H + 2\ PCl_5 \longrightarrow Cl_3PN \cdot SO_2Cl + OPCl_3 + 3\ HCl$$

Nach Abdestillieren von $OPCl_3$ bekam er beinahe quantitativ ein bei 23° C schmelzendes Rohprodukt, das jedoch Stoffe enthielt, die er bei niederer Temperatur ausschmelzen konnte. Die so erhaltene Substanz (75 % d. Th.) war farblos und schmolz bei 33° C. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther unter Feuchtigkeitsausschluß ergab schließlich als Smp. 36° C.

Kirssanow berichtet weiter, daß sich die Ausbeute verringerte, wenn die Ausgangsstoffe in einem größeren Molverhältnis als 2.06 oder wenn technische Produkte verwandt wurden.

Beim Erhitzen von reinem $Cl_3PN \cdot SO_2Cl$ (Smp. 36° C) auf 118 - 129° im Vakuum fand Kirssanow, daß aus 1 Mol der Verbindung etwa 0.92 Mol $OPCl_3$ abgespaltet wurden, wobei jedoch nur reines $Cl_3PN \cdot SO_2Cl$ dieser thermischen Zersetzung unterliegt.

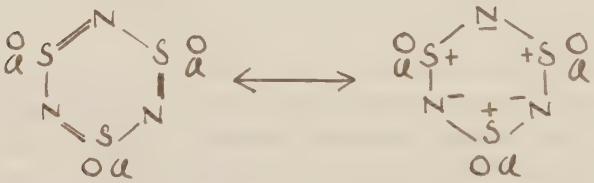
Aus dem dunklen Rückstand dieser Reaktion gelang es Kirssanow zwei farblose Verbindungen zu isolieren, denen nach Analyse und kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung die Formel $(NSOCl)_3$ zukommt.

Für α-$(NSOCl)_3$, das Kirssanow mit 24 % Ausbeute erhielt, fand er als Smp. 144.5 - 145.5° C, für β-$(NSOCl)_3$ mit 18 % Ausbeute den Smp. 47.5° C.

Beide Verbindungen sind in organischen Solventien ausgezeichnet löslich und können aus Petroläther umkristallisiert werden. Ihre Reinigung ist auch durch Sublimation zwischen 50 und 120° C bei 0.5 Torr möglich.

α- und β-$(NSOCl)_3$ sind über P_4O_{10} verwahrt, beständig. Mit Wasser, Alkoholen und Aminen reagieren sie, besonders β-$(NSOCl)_3$ leicht.

Kirssanow nahm an, daß beiden Stoffen ein Sechsring mit alternierender S-N Bindung zugrunde liegt. Da er bei Hydrolysenversuchen weder Cl_2 noch ClOH beobachtete, sah er die Verbindungen als 1, 3, 5 - Trichloroxo-1, 3, 5 -trithiatriazine an und schlug als Strukturformel vor:



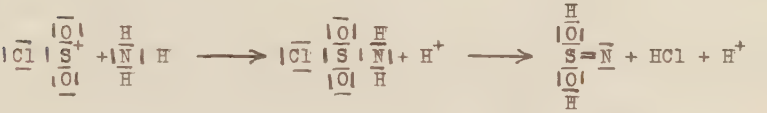
In Analogie zum Cyanurchlorid, $(NC \cdot Cl)_3$, nannte er α- und β-$(NSOCl)_3$ Sulfanurchloride, die sich seiner Vermutung nach nur durch die Stellung der Cl-Atome in Bezug auf die Ringebene unterscheiden.

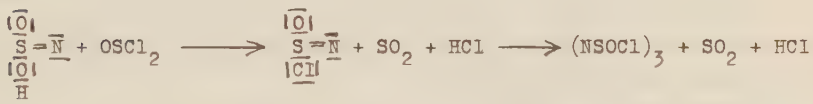
Zwei andere Bildungsweisen für α-Sulfanurchlorid wurden von Goehring (3 und 4) aufgefunden.

Sie leitete trockenes NH_3 in eine Lösung von 2 Mol O_2SCl_2 und 1 Mol $OSCl_2$ in Petroläther bei -80° C ein und erhielt in

geringer Menge ($\approx$ 4 % d. Th.) einen Stoff, der nach Smp., Analyse, Molekulargewicht und Debyeogramm α-$(NSOCl)_3$ war. Die zu ihm führende Reaktion wurde wie folgt formuliert:

$$O_2SCl_2 \rightleftharpoons O_2SCl^+ + Cl^-;$$





Es wurde angenommen, daß O_2SCl_2 mit NH_3 eine Säure HO-S(O)N liefert, die vom $OSCl_2$ chloriert wird.

Weiterhin oxydierte Goehring Tri-thiazyl-trichlorid $(NSCl)_3$ mit SO_3. Es löst sich in SO_3 vollständig auf. Verdampft man dessen Überschuß, so hinterbleibt $(NSCl)_3 \cdot 3\ SO_3$, das bei 140 - 160° C und 20 Torr SO_2 abspaltet, wobei α-$(NSOCl)_3$ sublimiert. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so bleibt ein Teil ungelöst, der beim Sublimieren ebenfalls $(NSOCl)_3$ liefert. Jedoch ist auch hierbei die Ausbeute gering ($\approx$ 4 %).

Für unsere Untersuchungen stellten wir α-$(NSOCl)_3$ durch thermische Zersetzung von Trichlor-phosphazo-sulfurylchlorid dar.

B) α-$(NSOCl)_3$-Hydrolysen

wurden von Goehring (3 und 5) und von uns (6) untersucht.

α) Im sauren Medium bei Raumtemperatur

verläuft nach Goehring (3) die Hydrolyse wie folgt:

$$(NSOCl)_3 \xrightarrow[-3\ HCl]{+3\ H_2O} (NSO_2H)_3 \xrightarrow{+2\ H_2O} HN(SO_2NH_2)_2 + SO_4H_2$$

$HN(SO_2NH_2)_2$ wurde isoliert. Aus dem kaltgefällten $BaSO_4$(I) und dem in der Hitze nach NO_2^-/H^+-Zusatz gefundenen $BaSO_4$(II) wurde auf die Menge der entstandenen Endstoffe geschlossen.

Zur Hydrolyse muß $(NSOCl)_3$ erst in organischen Medien gelöst werden, da es von Wasser nur schlecht benetzt wird. Bei tagelanger Einwirkung von Wasser bleibt eine flockige, farblose Substanz ungelöst, die unverändertes $(NSOCl)_3$ einschließt. Goehring verwandte Aceton, Essigsäureäthylester und Methanol als Lösungsmittel.

Wir haben festgestellt, daß Aceton als Solvens wenig geeignet ist, da es mit $(NSOCl)_3$ zu reagieren vermag, wobei konzentrierte Lösungen ins Sieden geraten und die Augen heftig reizende Dämpfe entstehen. Mit Methanol als Lösungsmittel erhielt Goehring nur 0.58 Mol $BaSO_4$(I) je Mol $(NSOCl)_3$, was mit teilweiser Veresterung der H_2SO_4 mit CH_3OH erklärt wird. Trotzdem fallen mit NO_2^-/H^+ in der Hitze nur 1.9 Mol $BaSO_4$(II) an, obwohl man erwartet, daß dabei auch ein Teil des vermuteten $O_2S(OCH_3)_2$ erfaßt würde.

Nach unseren Beobachtungen entweicht bei saurer Hydrolyse von in Dioxan gelöstem $(NSOCl)_3$ stets etwas SO_2. Dementsprechend fanden wir nur 0.79 und 0.65 Mol in der Kälte fällbares $BaSO_4$(I), während in der Hitze mit NO_2^-/H^+ noch rund 2 Mol $BaSO_4$(II) je Mol $(NSOCl)_3$ entstehen.

Bei der Aufarbeitung eines solchen Hydrolysats konnten wir wie Goehring Imidodisulfamid isolieren. Die auch sonst hier angewandte Dünnschicht-Chromatographie eines Hydrolysats bestätigte, daß Imidodisulfamid und Sulfat entstanden waren; jedoch wurde auch in beträchtlicher Menge eine nicht identifizierte Substanz neben sehr wenig Sulfaminat nachgewiesen.

β) Mit $KHCO_3$ bei 0 bis 10° C

wird $(NSOCl)_3$ ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels im Laufe von 20 h hydrolysiert. Dabei scheidet sich ein kristallines K-Salz ab, das wir in das gut kristallisierende $(AgNSO_2,H_2O)_3$ überführten (7).

Zur quantitativen Untersuchung bestimmten wir Trisulfimid als $[Co(NH_3)_6](NSO_2)_3,H_2O$. Es fand sich, daß $(NSOCl)_3$ etwa zur Hälfte zu Trisulfimid hydrolysiert wurde. Daneben wurden chromatographisch Imidodisulfamid und Sulfat nachgewiesen.

Die Entstehung von Trisulfimid in der Kälte im schwach alkalischen Medium macht für $(NSOCl)_3$ als Grundgerüst einen Sechsring mit alternierenden S-N Bindungen sehr wahrscheinlich. Denn es ist bislang keine Reaktion bekannt, wobei in kalter wäßriger Lösung ein N-S-Sechsring aufgebaut wird. Weiter gilt durch röntgenographische Untersuchungen von Fischer und Andress (8) im $(AgNSO_2H_2O)_3$ der Sechsring mit alternierenden N-S Bindungen als gesichert.

γ) in $NaOH/H_2O_2$-Gemischen bei 0° C

$(NSOCl)_3$ löst sich in stark alkalischem H_2O_2 schon nach 30 min vollständig. Aus dieser Lösung ließen sich bis 0.94 Mol Trisulfimid je Mol $(NSOCl)_3$ als $[Co(NH_3)_6](NSO_2)_3$ gewinnen. Diese erhöhte Ausbeute kann nicht durch das stark alkalische Milieu bedingt sein, da in starken Laugen zwar die $(NSOCl)_3$-Hydrolyse beschleunigt, die Bildung von Trisulfimid aber fast völlig unterdrückt wird. Somit bewirkt allein das anwesende Hydroperoxyd die Erhaltung des $(NSOCl)_3$-Sechsrings und seine fast quantitative Umwandlung in Trisulfimid.

δ) in 5n NaOH bei Raumtemperatur

Goehring (5) hydrolysierte Sulfanurchlorid mit kalter 20 proz. NaOH und fällte in der Kälte 1.5 Mol $BaSO_4$(I) und

ebensoviel $BaSO_4$(II) nach Zusatz von NO_2^-/H^+ in der Hitze. Beim Eindunsten des neutralisierten Hydrolysats im Vakuum erhielt sie Sulfamid. Sie formulierte die alkalische Hydrolyse daher wie folgt:

$$2\ (NSOCl)_3 + 12\ OH^- \longrightarrow 3\ O_2S(NH_2)_2 + 3\ SO_4^{=} + 6\ Cl^-$$

und schließt, daß diese Umsetzung nur über eine völlige Spaltung des 6-Rings in monomere $(O_2SN)^-$-Ionen verlaufe.

Wir fanden bei Hydrolyse von $(NSOCl)_3$ mit 5n NaOH in 30 min, daß neben wenig NH_3 auch 0.25 Mol $SO_3^{=}$ je Mol $(NSOCl)_3$ entsteht. Nach der Sulfit-Oxydation mit Jod fiel in der Kälte $\approx$1.1 Mol $BaSO_4$(I) je Mol $(NSOCl)_3$. In der Hitze wurde in den Filtraten nach Zusatz von NO_2^-/H^+ noch $\approx$1.8 Mol $BaSO_4$(II) je Mol $(NSOCl)_3$ gefällt.

Demnach könnte die Hydrolyse ähnlich der im sauren Medium unter Spaltung des $(NSOCl)_3$-Rings und Bildung von Sulfit, Sulfat und Imidodisulfamid verlaufen sein. Sulfamid konnte dagegen in keinem Fall nachgewiesen werden, obwohl darauf das Reagens von Paquin (9), wie Blindproben ergaben, sehr empfindlich anspricht.

Die Dünnschicht-Chromatographie ergab, daß bei stark alkalischer $(NSOCl)_3$-Hydrolyse hauptsächlich Sulfat und Imidodisulfamid entstehen, daß aber auch Trisulfimid, Imidodisulfonat und Sulfaminat auftreten. Die Bildung dieser drei Verbindungen mag bedingen, daß wir wie auch Goehring mehr als 1 Mol in der Kälte fällbares $BaSO_4$(I) je Mol $(NSOCl)_3$ fanden, da diese Substanzen, besonders Imidodisulfonat, im sauren Medium bereits bei Raumtemperatur Hydrolyse erleiden.

Es bleibt zu fragen, wie die Entstehung von Sulfamid bei den Versuchen von Goehring zu erklären ist. Wir möchten annehmen, daß beim Eindunsten des neutralen Hydrolysats wahrscheinlich das wenig beständige Imidodisulfonat verseift wurde und in dem dadurch nun schwach sauren Hydrolysat Imidodisulfamid zerfiel (9)

$$HN(SO_2NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} O_2S(NH_2)_2 + H_2N{\cdot}SO_3H$$

ε) mit 5n NaOH bei Siedehitze während 30 min

fanden wir je $(NSOCl)_3$ bis 0.9 Mol NH_3, ~ 0.1 Mol SO_3^-, ~1.3 Mol $BaSO_4$(I) und 1.6 Mol $BaSO_4$(II).

Zweifellos verläuft hier die Hydrolyse in der Siedehitze wie bei Raumtemperatur nur mit dem Unterschied, daß in der Hitze das im stark alkalischen Milieu unbeständige Imidodisulfamid zerfällt (11)

$$^-N(SO_2NH_2)_2 + OH^- + H_2O \longrightarrow 2\ H_2N{\cdot}SO_3^- + NH_3$$

ζ) in 1n KOH bei 0° C

Die Nebenreaktionen der Hydrolyse mit 5n NaOH, wobei Imidodisulfonat und Sulfaminat entstehen, hofften wir im schwächer alkalischen Medium zu unterdrücken. Chromatogramme zeigen jedoch, daß die Zusammensetzung der $(NSOCl)_3$-Hydrolysate mit 1n KOH und 5n NaOH gleich ist.

C) Oxydierende und reduzierende Eigenschaften von α-$(NSOCl)_3$

Die Entstehung wechselnder Sulfit-Mengen bei der Sulfanurchlorid-Hydrolyse und die Vermehrung von Trisulfimid (von 50 % auf 94 %) bei der $(NSOCl)_3$-Hydrolyse im schwach alkalischen Medium gegenüber der in $NaOH/H_2O_2$-Gemischen bedürfen einer Erklärung.

Wir suchten die Angabe von Kirssanow nachzuprüfen, daß bei der $(NSOCl)_3$-Hydrolyse weder Cl_2 noch ClOH entstehe. Kirssanow schloß daraus, daß alle Cl-Atome im $(NSOCl)_3$ am Schwefel haften, was, unter Voraussetzung eines Sechsrings mit alternierenden S-N Bindungen, gleichwertig ist mit der Aussage, daß $(NSOCl)_3$ keinen S niederer Oxydationsstufe als +6 enthält.

α) Nachweis von ClOH und SO_2 bei der $(NSOCl)_3$-Hydrolyse; Bestimmung der Oxydations- und Reduktionsäquivalente

Sind im Sulfanurchlorid N-Cl Bindungen vorhanden, so wird im Hydrolysat der ClOH-Nachweis nur in nahezu wasserfreien Solventien gelingen. Darin kann S^{4+} gegenüber Oxydationsmitteln einige Zeit beständig sein, wie dies Schwefligsäureester zeigen (12).

Tatsächlich verläuft der ClOH-Nachweis mit schwefelsaurer Aniliniumsulfatlösung positiv (6), wenn man eine kalte $(NSOCl)_3$-Dioxan-Lösung mit einem Eiskorn versetzt und zum gekühlten Reagens gibt.

Festes $(NSOCl)_3$ scheidet aus wäßriger HCO_3^-/J^--Lösung sofort Jod aus, das beim Umschütteln rasch reduziert wird. Es entsteht ein klares Hydrolysat, das weder oxydierende noch reduzierende Eigenschaften besitzt.

Quantitativ läßt sich die Oxydationswirkung in einer gekühlten Suspension von $NaHCO_3$ und KJ in Methanol bestimmen. Man findet 2 Oxydations-Äquivalente je Mol $(NSOCl)_3$ und nach Ansäuern und Verdünnen mit Wasser 2 Reduktions-Äquivalente je Mol $(NSOCl)_3$.

Die oxydierende Wirkung von α-$(NSOCl)_3$ kann nicht auf S der Oxydationszahlen 1+ bis 4+ zurückgeführt werden, wie dies von Stamm und Wintzer (13) für S_2Cl_2 und $S_2O_2H_2$, sowie durch Goehring (14) für S_4N_4 und $(SNH)_4$ festgestellt wurde. Diese Reaktionen verlaufen nämlich nur im sauren Medium, wobei S 1+ bis 4+ oxydierend wirkt und selbst zu elementarem Schwefel reduziert wird. Sulfanurchlorid oxydiert J^- auch im schwach alkalischen Medium, ohne daß elementarer Schwefel entsteht. Bei der

β) Umsetzung von $(NSOCl)_3$ mit NH_3 in CCl_4

erhält man ein hygroskopisches Salzgemisch, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist; es liefert mit 2n HCl bis 0.7 Mol

SO_2 je Mol $(NSOCl)_3$.

Der CCl_4, in dem die Umsetzung mit NH_3 stattfand, enthält bis 0.63 Mol $ClNH_2$ je Mol $(NSOCl)_3$ und liefert mit warmem NH_3/H_2O Hydrazin. Reagiert

γ) $(NSOCl)_3$ mit überschüssigem Anilin in wasserfreiem Äther

bei Raumtemperatur, so fällt je Mol $(NSOCl)_3$ ≈ 1 Mol Aniliniumchlorid aus, wobei sich der Äther intensiv gelb färbt.

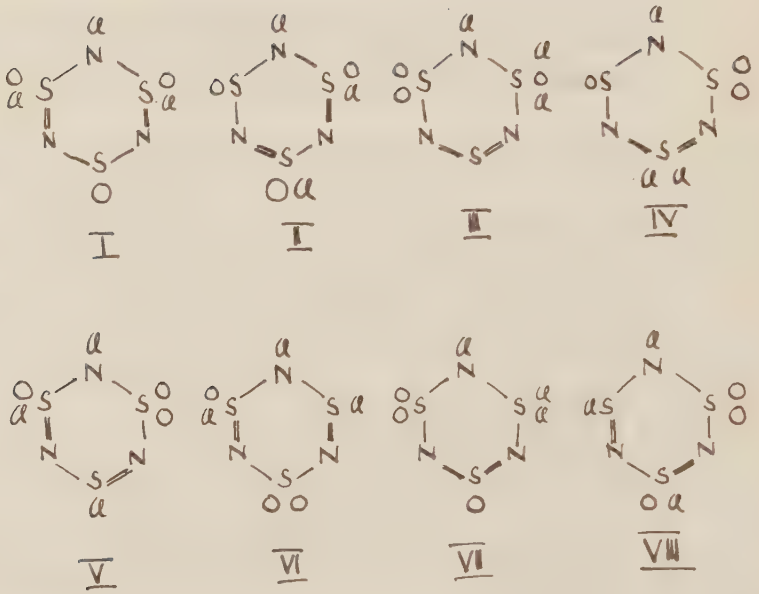
Zur weiteren Untersuchung wurde die gelbe ätherische Reaktionslösung mit 0.5n NaOH ausgeschüttelt und vom gelben Äther abgetrennt. Der alkalische Auszug enthielt je Mol $(NSOCl)_3$ etwa 0.9 Mol Sulfit.

Die Dünnschicht-Chromatographie zeigte in einem solchen Extrakt Imidodisulfamid und Sulfat neben sehr wenig Sulfaminat an.

3 proz. H_2O_2 und Ba^{2+} fällten in der Kälte 1.08 und 1.15 Mol $BaSO_4$ je Mol $(NSOCl)_3$, während mit NO_2^-/H^+ in der Hitze zusätzlich noch 1.92 und 1.85 Mol $BaSO_4$ je Mol $(NSOCl)_3$ gebildet wurden.

Die Umsetzung einer absolut ätherischen $(NSOCl)_3$-Lösung mit überschüssigem Anilin verläuft demnach so, daß 1 Cl je Molekül als $[C_6H_5NH_3]Cl$ ausfällt. Dabei entsteht aus $(NSOCl)_3$ ein Äther-löslicher Stoff, der mit H_2O/OH^- Sulfit und Imidodisulfamid liefert (6).

Die beschriebenen Reaktionen von $(NSOCl)_3$ mit H_2O,NH_3 und Anilin ergaben, daß Sulfanurchlorid entgegen der Angabe von Kirssanow unter Bildung von I Atom "oxydierendem Chlor" und 1 Molekül Sulfit je $(NSOCl)_3$ zu reagieren vermag. Dies und der Befund, daß $(NSOCl)_3$ gemäß der Umsetzung mit $NaOH/H_2O_2$ einen Sechsring mit alternierenden S-N Bindungen enthält, ließ uns acht Strukturformeln vorschlagen (6):



Das Ziel dieser Arbeit war, die im Sulfanurchlorid vermutete N-Cl Bindung und S^{4+} zu bestätigen und nach Reaktionen zu suchen, die eine Unterscheidung der Formeln I - VIII ermöglichen.

2) Oxydationsversuche von α-$(NSOCl)_3$ mit O_3, Cl_2, SeO_2, C_2H_5OCl und SO_3

Aus einer bei 0° C mit Ozon gesättigten $(NSOCl)_3$-Lösung in trockene CCl_4 wurde Sulfanurchlorid unverändert zurückerhalten.

Mit Chlor reagiert $(NSOCl)_3$ in trockenem CCl_4 weder in der Kälte noch bei der Siedetemperatur von CCl_4.

Auch SeO_2 oder C_2H_5OCl greifen $(NSOCl)_3$ in siedendem CCl_4 nicht an.

Goehring, Hohenschutz und Appel (15) berichten, daß $(NSOCl)_3$ aus einem mit SO_3 beladenen N_2-Strom kein SO_3 aufnehme. N-haltige Verbindungen sollen jedoch nach den gleichen Autoren besonders dann zur Addukt-Bildung mit SO_3 befähigt sein, wenn man sie so formulieren kann, daß ein N-Atom zwei freie Elektronenpaare und eine negative Ladung trägt. Dies trifft für $(NSOCl)_3$ zu, welche der Strukturen I - VIII man auch annimmt. Wir kondensierten daher SO_3 auf Sulfanurchlorid. Nach 2.5 h bei 30 - 40° C hatte sich das $(NSOCl)_3$ im flüssigen SO_3 in eine Gallerte verwandelt. Überschüssiges SO_3 ließ sich mühelos bei 20 Torr und 30° C entfernen. Es hinterblieb zunächst eine voluminöse, an der Luft stark rauchende Substanz, die erst nach 4 h bei 40° C und 20 Torr kein SO_3 mehr abgab. Wir erhielten $(NSOCl)_3$ fast quantitativ zurück.

Es ist fraglich, ob man aus diesen mißlungenen Oxydationsversuchen schließen darf, daß $(NSOCl)_3$ keine der Strukturen I - VIII mit S^{4+} besitzt.

Es sind Reaktionen bekannt, bei denen S^{4+} im wasserfreien Medium oxydiert wird. So lassen sich z.B. aus Arylsulfinsäure-alkylester mit $KMnO_4$ in Aceton, wenn auch in mäßiger Ausbeute, Arylsulfonsäureester gewinnen (16). SO_2 wird durch Cl_2 unter Lichteinwirkung oder mit Katalysatoren zu O_2SCl_2 oxydiert; gegenüber SO_3 allerdings ist es beständig (17). Nach Goehring, Hohenschutz und Ebert (18) soll SO_3 nur dann S^{4+} oxydieren, wenn er 3-bindig ist. Dies wurde aus der Oxydation von $S_3N_2O_2$ mit SO_3 zu $S_3N_2O_5$ abgeleitet und konnte durch die, mit geringer Ausbeute verlaufende, Umsetzung von $(NSCl)_3$ mit SO_3 zu α-$(NSOCl)_3$ bestätigt werden. $OS(OC_2H_5)_2$ hingegen kann weder mit O_3 noch SeO_2 zum entsprechenden Sulfat oxydiert werden (12).

3) Reaktion von $(NSOCl)_3$ mit trockenem NH_3 in C_6H_6

Diese Umsetzung, die schon früher (6) in CCl_4 als Solvens vollzogen wurde (s.S. 10), wiederholten wir in Benzol von bekanntem Wassergehalt. Wir konnten keinen Zusammenhang zwischen dem geringen Wassergehalt des Lösungsmittels und der Ausbeute an $ClNH_2$ bzw. SO_2 erkennen, die zwischen

0.64 und 0.76 $ClNH_2$ bzw. $SO_3^=$ je $(NSOCl)_3$ lag.

Dieses Ergebnis, wonach $SO_3^=$ und $ClNH_2$ in nicht-äquivalenten Mengen zum eingesetzten $(NSOCl)_3$ entstehen, kann auf zwei Wegen zustande kommen:

a) unvollständige Umsetzung von $(NSOCl)_3$ mit NH_3 zu $ClNH_2$ und einer Substanz mit S^{4+};

b) mehr oder minder vollständige Umsetzung; nachfolgend teilweise Oxydation von S^{4+} durch $ClNH_2$.

Die zweite Reaktionsart sollte sich durch abnehmende SO_2- und $ClNH_2$-Mengen bei verlängerter Reaktionszeit zu erkennen geben. Die Umsetzung von $(NSOCl)_3$ mit Ammoniak ist hierfür wenig geeignet, da ätherische $ClNH_2$-Lösungen, zumal in Gegenwart von NH_3, nicht allzulange beständig sind. Deshalb wurde n-Butylamin eingesetzt, da N-Chlor-Alkylamine nach Lüttringhaus, Jander und Schneider (19) recht beständig sind und mit Aminen nicht zu substituierten Hydrazinen reagieren, sondern unter Umständen Aldimine geben

$$C_4H_9 \cdot NCl \longrightarrow H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 - CH = NH + HCl$$

n-Butylamin setzt sich mit $(NSOCl)_3$ in Petroläther ähnlich wie NH_3 um. Man erhält ein farbloses Salzgemisch, das mit Säuren SO_2 liefert, während die organische Phase oxydierend wirkt (s.S.21). Das Experiment zeigt, daß innerhalb 1 - 180 min Reaktionszeit Reduktions- bzw. Oxydationsäquivalente je $(NSOCl)_3$ stetig von 0.9 auf 0.65 abnehmen. Man hat daraus zu schließen, daß die Umsetzung von $(NSOCl)_3$ mit Butylamin und in wohl gleicher Weise auch mit Ammoniak auf dem Reaktionsweg b) erfolgt.

Wendet man diesen Schluß auf die Strukturen I - VIII an, so würde S^{4+} durch $ClNH_2$ oxydierbar sein. Denn es ist nicht einzusehen, warum S^{4+} in $(NSOCl)_3$ durch vorhergehende Umsetzung mit NH_3 unter Ausschluß von Wasser einer Oxydation durch $ClNH_2$ zugänglicher wird.

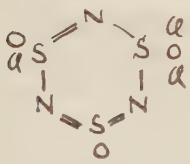
4) Oxydations-Versuch von α-$(NSOCl)_3$ mit $ClNH_2$

Über $CaCl_2$ getrocknete ätherische Lösungen von bekanntem $ClNH_2$-

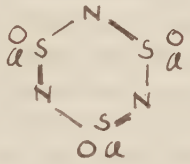
Gehalt (20) wurden mit ätherischen $(NSOCl)_3$-Lösungen bei Raumtemperatur vereinigt. Nach 15 min wurde das äußerlich unveränderte Reaktionsgemisch mit einer $NaHCO_3$/KJ-Aufschlämmung in CH_3OH versetzt, dann Oxydations- sowie - nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern - Reduktionsäquivalente bestimmt (s.S. 10).

Die Versuche ergaben, daß hierbei $(NSOCl)_3$ nicht mit $ClNH_2$ reagiert.

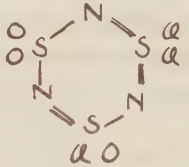
Dies steht im Widerspruch zur Umsetzung von Sulfanurchlorid mit NH_3 oder $C_4H_9NH_2$. Er entfällt, wenn man annimmt, daß die Oxydationszahl 4+ eines Schwefel-Atoms im $(NSOCl)_3$ erst während der Reaktion mit Ammoniak und Butylamin, ebenso auch mit Wasser und Anilin, entsteht. Damit scheiden die Strukturvorschläge I - VIII, die alle eine N-Cl Bindung und ein S^{4+} enthalten, aus. An ihre Stelle treten drei Formeln, die nur S^{6+} enthalten:



IX

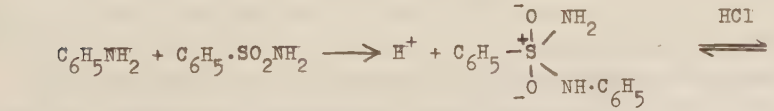


X



XI

Für weitere Überlegung wurde auch die Struktur IX mit 5-bindigem S fallengelassen. Es ist, soweit wir sehen, nur im OSF_4 von Jonas (21) sowie bei der Umsetzung zwischen Arylaminen mit Arylsulfonamiden



$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5 \cdot SO_2NH_2 \longrightarrow H^+ + C_6H_5 - S(=O)(NH_2)(O^-) \xrightleftharpoons{HCl} NH_3 + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NHC_6H_5$$

von Kogan und Dziomiko (22) für ein unbeständiges Zwischenprodukt ein fünfbindiges Schwefelatom der Oxydationszahl 6+ formuliert worden,

obwohl in mehreren Beispielen eine Erweiterung der Bindungselektronen für Schwefel über das Oktett hinaus festgestellt wurde (23).

Wird die $(NSOCl)_3$-Struktur durch die Formeln X oder XI wiedergegeben, so ist eine Erklärung für die beiden Oxydations- und Reduktionsäquivalente je $(NSOCl)_3$ zu geben. Wie die Bildung von $ClNH_2$ und ClOH bei der $(NSOCl)_3$-Umsetzung mit NH_3 oder H_2O zeigt, wirkt die Cl-Bindung im $(NSOCl)_3$ oxydierend.
Am einfachsten wäre anzunehmen, daß die Gruppe

$$-N=\overset{Cl}{\underset{Cl}{S}}=N-$$

in Formel XI unbeständig ist und ziemlich leicht Cl_2 abspaltet. Dies gilt auch für O_2SCl_2, das bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit SO_2 und Cl_2 steht und wohl deshalb auch als Oxydationsmittel wirkt. Mit rotem Phosphor oder Arsen entstehen PCl_3 bzw. $AsCl_3$ sowie SO_2 (24). Anzuführen wäre auch die Oxydation von S oder S_2Cl_2 mit O_2SCl_2 zu SCl_2 mit $AlCl_3$ als Katalysator, der die O_2SCl_2-Dissoziation

$$AlCl_3 + O_2SCl_2 \longrightarrow AlCl_3 \cdot SO_2 + Cl_2$$

unterstützt (25).
Mit ätherischer Anilin-Lösung liefert O_2SCl_2 nicht nur sym. Diphenylsulfamid (26), sondern auch 2, 4, 6-Trichloranilin, 2, 4-Dichloranilin, p-Chloranilin sowie SO_2 (27).
Auch bei der Cl_2SO_2-Hydrolyse hat man vielleicht mit kurzzeitiger Bildung von Cl_2 bzw. ClOH und SO_2 zu rechnen, was aus einer Arbeit von Van der Heijde (28) hervorgeht, der die Hydrolyse von O_2SCl_2 in Gegenwart von $S^{35}O_2$ untersuchte.
Demgegenüber stehen die Befunde der oft untersuchten Reaktion von O_2SCl_2 mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak. Obwohl diese Umsetzung nicht nur als eine einfache Cl-Substitution durch NH_2 zu deuten ist, wurde bislang niemals die Entstehung von $ClNH_2$ bzw. N_2H_4 oder $SO_3^=$ beobachtet (3 und 29).

Struktur XI enthält neben der $-N=SCl_2=N-$Gruppe, gleichwie Struktur X auch die Atomanordnung

$$-N-\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{S}}-N-$$

Sanger und Riegel (30) beobachteten bei der Hydrolyse von $ClSO_3H$ sowie $Cl_2S_2O_5$ die Entstehung geringer Mengen von Cl_2 und SO_2.

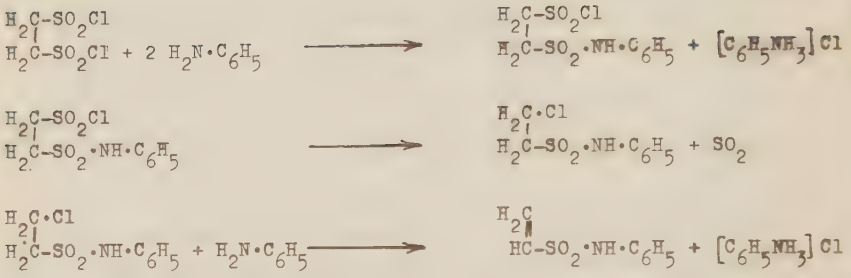
Die Umsetzung von $Cl_2S_2O_5$ mit NH_3 wurde von Lehmann und Kempe (29) sowie von Hayek, Engelbrecht und Wagner (31) untersucht. Dabei wurde keine oxydierende Wirkung des Säurechlorids festgestellt. Lehmann und Ladwig (32) setzten $Cl_2S_3O_8$ mit trockenem NH_3 um. Bei ungenügender Kühlung entstehen orange-farbene Stoffe, die S in niederen Oxydationsstufen enthalten.

$H_2N\cdot SO_2Cl$ gibt mit NH_3 neben $O_2S(NH_2)_2$ höher kondensierte Stoffe (33) mit weniger basischen Arylaminen jedoch glatt die entsprechenden Sulfamide (34). Ebenso liefern Alkyl- und Arylsulfochloride mit Ammoniak und Aminen glatt die entsprechenden Sulfonamide (35). Es ist jedoch eine, wie uns scheint, bemerkenswerte Ausnahme bekannt:

Königs (36) stellte erstmals Äthan-disulfochlorid her. Er beschreibt die Verbindung als gegen kaltes Wasser ziemlich beständig; mit trockenem Äthanol entstehen SO_2 und C_2H_5Cl. Autenrieth und Rudolph (37) sowie Autenrieth und Koburger (38) verfolgten die Umsetzung von $(-CH_2\cdot SO_2Cl)_2$ mit Anilin und anderen Arylaminen in Benzol und stellten fest, daß selbst unter Eiskühlung die Reaktion

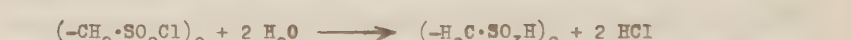
$$(-CH_2\cdot SO_2Cl)_2 + 3\ H_2N\cdot C_6H_5 \longrightarrow H_2C{=}CH\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2\ [C_6H_5NH_3]Cl + SO_2$$

abläuft. Analoge Reaktionen beobachteten sie bei anderen α,β-Disulfochloriden, jedoch glatte Umsetzung zu α,γ-Disulfonamiden bei α,γ-Disulfochloriden. Dieses besondere Verhalten von $(-CH_2SO_2Cl)_2$ schreiben sie der räumlichen Nachbarschaft der Sulfochlorid-Gruppen zu. Clutterbuck und Cohen (39) prüften die Umsetzung von $(-CH_2SO_2Cl)_2$ mit Anilin erneut und konnten den Reaktionsverlauf bestätigen:



Demnach wird während der Reaktion das C-H-Gerüst unter Freiwerden von SO_2 chloriert. Nach Clutterbuck und Cohen reagiert $(-CH_2 \cdot SO_2Cl)_2$ mit NH_3 ebenso; die Hydrolyse verläuft bei Siedehitze zu 90 % nach

und zu 10 % gemäß



Die angeführten Umsetzungen von Sulfochloriden zeigen, daß sie zuweilen oxydierend wirken, wobei S^{4+} entsteht. Es ist daher möglich, daß auch die Verbindungen X und XI oxydierend wirken. Doch müßte man erwarten, daß dabei zwei Cl-Atome beteiligt sind. Davon suchten wir uns bei der

5) Umsetzung von α-$(NSOCl)_3$ mit Anilin in wasserfreiem Äther

zu überzeugen. Früher wurde gefunden (6), daß sie 1 $[C_6H_5NH_3]Cl$ je $(NSOCl)_3$ und einen ätherlöslichen Stoff liefert, der bei alkalischer Hydrolyse zu $SO_3^=$ und $(H_2N \cdot SO_2)_2N^-$ je $(NSOCl)_3$ führt.
Sind beim ersten Reaktionsschritt zwei Cl-Atome beteiligt, so sollte die Hydrolyse des aus $(NSOCl)_3$ entstehenden ätherlöslichen Stoffes nach

verlaufen.

Nach Vereinigung der ätherischen Lösungen von Sulfanurchlorid und Anilin wurde $[C_6H_5NH_3]Cl$ abgetrennt und zur Hydrolyse das gelbe ätherische Filtrat mit 0.1n NaOH ausgeschüttelt. Im wäßrigen Anteil wurde $SO_3^=$ mit 3 proz. H_2O_2 oxydiert und überschüssige Lauge mit 0.1n SO_4H_2 titriert, dann Cl^- nach Volhard bestimmt. Es ergab sich, daß 3.9 bis 4.0 OH^- verbraucht und 1.1 bis 1.0 Cl^- je $(NSOCl)_3$ entstanden waren.

Die Umsetzung von Sulfanurchlorid mit Anilin in Äther hat man demnach so zu verstehen, daß 2 Cl-Atome im $(NSOCl)_3$ mit Anilin reagieren, wobei das eine als $[C_6H_5NH_3]Cl$ ausfällt, das andere in der organischen Phase irgendwie gebunden bleibt. Der Restkörper von $(NSOCl)_3$ reagiert mit kalter Lauge unter Bildung von 1 $SO_3^=$, 1 $(H_2NSO_2)_2N^-$ und 1 Cl^- je $(NSOCl)_3$.

Die mißglückten Versuche, $(NSOCl)_3$ mit C_2H_5OCl, SeO_2, Cl_2, O_3, SO_3 zu oxydieren, lassen an einem S^{4+}-Atom im Sulfanurchlorid zweifeln.

Der Vergleich der Reaktion von $(NSOCl)_3$ mit NH_3 bzw. $C_4H_9NH_2$ mit dem Befund, daß $(NSOCl)_3$ durch $ClNH_2$ nicht oxydiert wird, bewog uns, die Strukturen I - VIII außer Diskussion zu stellen und für Sulfanurchlorid drei Formeln IX - XI vorzuschlagen, von denen jedoch IX als unwahrscheinlich gelten darf.

Literaturangaben zeigen, daß die Atomanordnungen X und XI bei Beteiligung zweier Cl-Atome unter Umständen oxydierend wirken können, wobei S^{4+} entsteht. Die Umsetzung von $(NSOCl)_3$ mit Anilin bestätigt diese Vermutung.

Durch Umsetzung von $(NSOCl)_3$ mit Butylamin unter verschiedenen Bedingungen sollte zwischen den Strukturen X und XI unterschieden werden.

6) α-$(NSOCl)_3$ und wasserfreies n-Butylamin bei Raumtemperatur

Sulfanurchlorid reagiert in Petroläther (Siedegrenzen 40 - 70° C) mit ~10fachem Überschuß von Butylamin sofort; der farblose Niederschlag zerfließt an der Luft rasch, löst sich dann in Wasser zum Teil, in Methanol vollständig. Mit 2n HCl wird daraus SO_2 entwickelt.

Die Petroläther-Phase, in welcher der reduzierende Stoff entstand, macht aus HJ-Lösung J_2 frei.

Die Oxydations- und Reduktionsäquivalente wurden nach verschiedenen Zeiten jodometrisch bestimmt. Sie sanken von ≈ 0.9 auf 0.65 Oxydations- bzw. Reduktions-Äquivalenten je $(NSOCl)_3$ bei ≈1 bis 180 min Reaktionszeit.

Die unvollständige Umsetzung und große Hygroskopizität des entstandenen Niederschlags erschwerten seine Untersuchung. Er wurde mit kaltem Methanol/1n-KOH-Gemisch gelöst und das Hydrolysat mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie untersucht. Jedoch gelang es nur einen Teil der auftretenden Flecken bekannten Verbindungen zuzuordnen.

Eine 3 min währende Hydrolyse der hygroskopischen Substanz in siedendem $H_2O/C_4H_9NH_2$ (3 : 1) war erfolgreicher. Nachdem das Hydrolysat erkaltet und mit Eisessig angesäuert worden war, kristallisierte sym. Dibutyl-Sulfamid, das abgetrennt wurde. Das chromatographisch untersuchte Filtrat enthielt vornehmlich $SO_4^{=}$, $(H_2NSO_2)_2N^-$ und $H_2N{\cdot}SO_2{\cdot}NH{\cdot}C_4H_9$; in geringer Menge waren $H_2N{\cdot}SO_3^-$, $C_4H_9{\cdot}NH{\cdot}SO_3^-$ und $O_2S(NH_2)_2$ entstanden.

Wenn die Hydrolysenflüssigkeit Butylamin/Wasser von 1 : 6 bis 1 : 1 variiert wird, so steigt die Ausbeute an sym. Dibutyl-Sulfamid von 0.16 bis 0.78 Mol je Mol Sulfanurchlorid. Die Ausbeute an Monobutylsulfamid sinkt, während die Sulfat-Menge zwischen 0.50 und 0.78 $SO_4^{=}/(NSOCl)_3$ schwankt. Der Schwefel-Gehalt der beiden Butyl-Sulfamide beträgt etwa 1/3 des im $(NSOCl)_3$ eingesetzten Schwefels.

Es ist zu fragen, ob ein bestimmtes S-Atom im $(NSOCl)_3$ nach der gesamten Umsetzung als Mono- oder Dibutyl-Sulfamid vorliegt. Dann sollten die beiden anderen S-Atome als Imidodisulfamid oder je eines als Sulfat und in einer anderen Verbindung mit einem S-Atom vorliegen. Dies trifft aber nicht zu. Die Chromatogramme zeigen, daß $(H_2N)_2SO_2$, $H_2N{\cdot}SO_3^-$ und $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3^-$ der vorhandenen Sulfat-Menge nicht entsprechen. Das bedeutet, daß bei der Umsetzung Sulfanurchlorid mit Butylamin bei 20° C wenigstens 2 S-Atome durch Butylamin gebunden werden.

7) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit wasserfreiem Butylamin in siedendem Diäthyläther

Erwärmt man Sulfanurchlorid mit Butylamin $> 60^\circ$ C unter H_2O-Ausschluß, so färbt sich die Lösung nach kurzer Zeit gelb und wird nach 10 - 20 min dunkelbraun. Mit konz. HCl in der Kälte wird H_2S frei. Die $(NSOCl)_3$-Zersetzung in Butylamin unterbleibt weitgehend zwischen 50 und 60° C.

Destilliert man nach 1 stündigem Erhitzen auf $\sim 50^\circ$ C überschüssiges Amin ab, so hinterbleibt ein farbloses bis gelbliches Öl, das in Wasser teilweise, in CCl_4 völlig löslich ist. Bei -23° C kristallisiert $[C_4H_9NH_3]Cl$ aus der CCl_4-Lösung, jedoch kein $(H_9C_4 \cdot NH)_2SO_2$, das aus CCl_4 umkristallisiert werden kann. Jedoch entsteht es reichlich - 1.53 Mol je Mol $(NSOCl)_3$ - wenn das Öl in eben saurem Medium heiß hydrolysiert wird. Im Sulfanurchlorid reagiert also mehr als eine Schwefel-enthaltende Baugruppe mit zwei Molekeln $C_4H_9NH_2$ bei 50 - 60° C, wobei die nachfolgende saure Hydrolyse Dibutylsulfamid liefert.

Butylamin, das hier auch als Lösungsmittel dient, liefert nach der Reaktion, in 2n SO_4H_2 eingetragen, mit Dinitro-phenylhydrazin bis 0.2 Mol Dinitro-phenylhydrazon von Butyraldehyd je Mol $(NSOCl)_3$. Die Oxydation von Butylamin zu Butyraldehyd mag mit der Entstehung von S^{2-} zusammenhängen; möglich ist aber auch eine Reaktion von primär entstehendem N-Chlorbutylamin nach (19)

$$H_9C_4 \cdot NHCl \xrightarrow{-HCl} C_3H_7CH{=}NH \xrightarrow{+H_2O} C_3H_7CHO + NH_3$$

Setzt man $(NSOCl)_3$ mit $C_4H_9NH_2$ in siedendem Diäthyläther um, so erhält man nach 100 min eine völlig farblose Lösung, die beim Einengen (20 Torr und 20° C) ein farbloses Öl hinterläßt. Hydrolysiert man es 20 min bei Siedehitze in soviel verdünnter Essigsäure, daß eben saure Reaktion eintritt, so lassen sich aus dem Hydrolysat 0.9 $(H_9C_4NH)_2SO_2$/$(NSOCl)_3$ isolieren. Die Chromatographie wies neben nicht identifizierbaren Stoffen $SO_4^=$, $HN(SO_3^-)_2$, $H_9C_4 \cdot NH \cdot SO_3^-$ und $H_2N \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_4H_9$ nach.

Hydrolysiert man das noch wenig Butylamin enthaltende, farblose Öl 20 min bei Siedehitze mit n-Propanol/Wasser-Gemisch, so sind im Chromatogramm $SO_4^=$, $H_9C_4 \cdot NH \cdot SO_3^-$, $H_2N \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_4H_9$ und $O_2S(NH \cdot C_4H_9)_2$

zu erkennen.
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß je Mol $(NSOCl)_3$ ≈ 1 Mol $O_2S(NHC_4H_9)_2$, ungefähr 0.5 Mol $H_2N{\cdot}SO_2{\cdot}NH{\cdot}C_4H_9$, ≈ 0.3 Mol $SO_4^=$ und $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3$ entstanden waren.

8) α-$(NSOCl)_3$ und 98 proz. n-Butylamin

ließen wir 1 h bei Siedehitze reagieren. Zwei vorläufige Analysen ergaben ≈ 0.1 $SO_4^=$ und ≈ 1 $(H_9C_4{\cdot}NH)_2SO_2$. Chromatographisch wurde im Hydrolysat noch $H_2N{\cdot}SO_3^-$ und $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3^-$ nachgewiesen.

Es gelang nicht, $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3^-$ als K-Salz quantitativ und analysenrein abzutrennen; immer war es mit Cl^- und $H_2N{\cdot}SO_3^-$ verunreinigt.
Mit Dicyclo-hexylamin wurden jedoch alle Anionen als Dicyclo-hexylammonium-Salze isoliert. Heißes Acetonitril löst daraus $H_2N{\cdot}SO_3[H_2N(C_6H_{11})_2]$ und $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3[H_2N(C_6H_{11})_2]$; bei -20° C kristallisiert aus Acetonitril analysenreines $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3[H_2N(C_6H_{11})_2]$.

Sulfanurchlorid 30, 60 und 90 min mit 98 proz. Butylamin und 60 min mit 99 proz. Butylamin liefert bei Siedehitze unabhängig von der Reaktionszeit, mit 98 proz. Butylamin je $(NSOCl)_3$ 0.9 - 1.0 $(H_9C_4{\cdot}NH)_2SO_2$ und 1.4 - 1.6 $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3[H_2N(C_6H_{11})_2]$, mit 99 proz. Butylamin je $(NSOCl)_3$ 1.2 $(H_9C_4{\cdot}NH)_2SO_2$ und 1.3 $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3[H_2N(C_6H_{11})_2]$.

Die S-haltigen Baugruppen im $(NSOCl)_3$ reagieren also mit wasserhaltigem Butylamin bei Siedehitze nur teilweise uneinheitlich.

9) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit Anilin, anschließend mit wasserfreiem n-Butylamin bei 0° C

Sulfanurchlorid liefert mit Anilin/Äther in der Kälte (s.S. 11) Sulfit, also ein S^{4+}. Die Umsetzung der ätherischen Reaktionslösung mit Butylamin erlaubt die Reaktion der beiden anderen Schwefelgruppen im $(NSOCl)_3$ zu vergleichen.

Vereinigt man eine durch Umsetzung von $(NSOCl)_3$ mit Anilin gewonnene gelbe ätherische Reaktionslösung mit Butylamin, so entsteht

sofort ein farbloser Niederschlag. Beim Einengen dieser ätherischen Suspension (20 Torr, 20° C) hinterbleibt ein gelbes Öl. Hydrolysiert man es 5 min bei Siedetemperatur mit verd. Essigsäure bei eben saurer Reaktion, so entsteht ein Hydrolysat, in dem chromatographisch $SO_4^=$, $HN(SO_3^-)_2$, $O_2S(NH_2)_2$, $(H_2NSO_2)_2N^-$, $H_2N{\cdot}SO_2{\cdot}NH{\cdot}C_4H_9$ als Endstoffe neben wenig $H_2N{\cdot}SO_3^-$ und $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3^-$ nachzuweisen sind. Jedoch zeigen die Chromatogramme in größerer Menge eine unbekannte Substanz.

Das durch obige Umsetzung erhaltene gelbe ÖI wird in 15 min auch von siedendem Wasser hydrolysiert. Bei dieser Hydrolyse - das Öl war nicht völlig Butylamin-frei zu erhalten - entstehen $SO_3^=$ bzw. $SO_4^=$, $(H_2NSO_2)_2N^-$, $H_2N{\cdot}SO_2{\cdot}NH{\cdot}C_4H_9$ und $(H_9C_4{\cdot}NH)_2SO_2$ neben sehr wenig $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3^-$.

Bei der quantitativen Analyse des Hydrolysats wurde je $(NSOCl)_3$ nur 0.89 und 0.72 $SO_3^=$ gefunden. Vermutlich ist auch hier - wie an anderer Stelle, S. 66 , nachgewiesen - wenig S^{4+} bei der Aufarbeitung der ätherischen Lösung flüchtig gegangen. Weiterhin ergab sich, daß Hydrolysate 0.2 $(H_9C_4{\cdot}NH)_2SO_2$ und ungefähr 0.5 $H_2N{\cdot}SO_2{\cdot}NH{\cdot}C_4H_9$ je $(NSOCl)_3$ enthielten.

Vergleicht man die beiden S^{6+}-Atome, die nach der Umsetzung von Sulfanurchlorid mit Anilin (neben S^{4+}) vorliegen, so sind beide im Hydrolysat als Imidodisulfamid vorhanden oder werden als $H_2N{\cdot}SO_2{\cdot}NH{\cdot}C_4H_9$ bzw. $O_2S(NH{\cdot}C_4H_9)_2$ aufgefunden.

10) Umsetzung von α-$(NSOCl)_3$ mit Anilin, anschließend mit 98 proz. Butylamin bei 0° C

Führt man die Reaktion der gelben, ätherischen Lösung, die aus den Ausgangsstoffen erhalten wird, mit 98 proz. Butylamin bei 0° C durch, so fällt anfangs ein farbloser Niederschlag, der rasch zu einem in Äther unlöslichen Öl zerfließt. Engt man die Lösung ein (20 Torr, 20° C), so wird ein gelbes Öl erhalten, das in siedendem Wasser während 20 min hydrolysiert.

Chromatographisch lassen sich im Hydrolysat $SO_4^=$, $O_2S(NH_2)_2$, $H_2N{\cdot}SO_2{\cdot}NH{\cdot}C_4H_9$ und $O_2S(NH{\cdot}C_4H_9)_2$ neben weniger $H_2N{\cdot}SO_3^=$ und $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3^-$ nachweisen.

Die quantitative Bestimmung der Endstoffe liefert je $(NSOCl)_3$ 0.2 - 0.3 $O_2S(NH{\cdot}C_4H_9)_2$, ungefähr 0.7 $H_2N{\cdot}SO_2NH{\cdot}C_4H_9$ und 1.0 $SO_3^=$ bzw. $SO_4^=$.

Die beiden Schwefelgruppen mit S^{6+}, die nach der Reaktion von Sulfanurchlorid mit Anilin mit 98 proz. Butylamin bei 0° C reagieren, können

a) beide mit Wasser zu Sulfamid und mit Butylamin zu $H_2N{\cdot}SO_2{\cdot}NH{\cdot}C_4H_9$ und $O_2S(NH{\cdot}C_4H_9)_2$ reagiert haben oder

b) je eine mit Wasser $O_2S(NH_2)_2$, die andere mit Butylamin substituierte Sulfamide gebildet haben.

11) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit Anilin, dann mit 98 proz. Butylamin bei Siedehitze

Die nach der Umsetzung mit Anilin/Äther erhaltene ätherische Lösung wurde mit 98 proz. Butylamin vereinigt, Äther abdestilliert und die zurückbleibende Lösung 40 min zum Sieden erhitzt.
Aus ihr wurde $O_2S(NH{\cdot}C_4H_9)_2$ isoliert, das Chromatogramm zeigte noch $SO_4^=$, $H_9C_4{\cdot}NH{\cdot}SO_3^-$ und wenig $(H_2NSO_2)_2N^-$ an. Je $(NSOCl)_3$ waren 1.3 $O_2S(NH{\cdot}C_4H_9)_2$ und 1.0 $SO_3^=$ bzw. $SO_4^=$ entstanden.

Diese Umsetzung läßt sich aus der mit 98 proz. Butylamin bei 0° C vollzogenen Reaktion (s.S. 23) verstehen.
Wurden dort Mono- und sym. Dibutyl-Sulfamid erhalten, so entsteht hier nur $O_2S(NH{\cdot}C_4H_9)_2$. Daneben dürfte Sulfamid in siedendem wasserhaltigem Butylamin teilweise Dibutylsulfamid bilden, aber auch zu n-Butylsulfaminat abgebaut werden und in geringer Menge nach

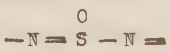
$$2\ O_2S(NH_2)_2 + OH^- \longrightarrow (H_2NSO_2)_2N^- + NH_3 + H_2O$$

reagieren.

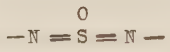
Die Umsetzungen von Butylamin mit Sulfanurchlorid oder dessen Reaktionsprodukt mit Anilin erlauben nicht, Mechanismen für diese Umsetzungen vorzuschlagen. Dafür sind die Reaktionsmöglichkeiten, die zwischen S=N-Bindungen oder S-Cl-Gruppen mit Butylamin und Wasser ablaufen können, zu vielfältig.

Trotzdem weist die Reaktion zwischen Sulfanurchlorid mit Anilin und nachfolgend wasserfreiem Butylamin (s.S. 22) auf die sym. $(NSOCl)_3$-Struktur hin, wie sie Formel X wiedergibt.

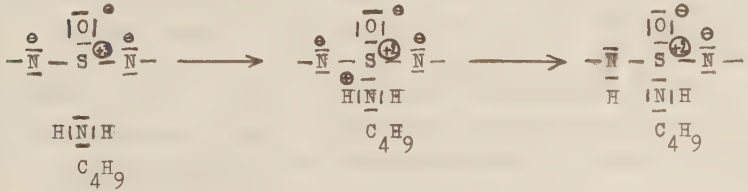
Bei dieser Umsetzung war 1 $SO_3^=$ je $(NSOCl)_3$ entstanden. Die beiden anderen S^{6+}-Atome wurden als $(H_2N{\cdot}SO_2)_2N^-$, $H_2N{\cdot}SO_2{\cdot}NH{\cdot}C_4H_9$ und $O_2S(NH{\cdot}C_4H_9)_2$ gebunden. Daraus schlossen wir, daß beide S^{6+}-Gruppen mit wasserfreiem Butylamin in der Kälte reagieren.
Dies scheint bei Struktur XI nicht möglich zu sein, da sie eine $=N-SO_2-N=$ -Gruppe enthält, die auch nach der $(NSOCl)_3$-Reaktion mit Anilin S^{6+} enthalten muß. Sie sollte ähnlich wie Sulfamid, Sulfaminsäure oder Imidodisulfamid in der Kälte nicht mit wasserfreiem Butylamin unter Lösung einer S-N- und Ersatz durch eine S-NH·C_4H_9-Bindung reagieren. Anders Struktur X. Sie muß nach der Umsetzung mit Anilin, wobei 2 Cl-Atome reagieren, neben der reaktionsfähigen Gruppe



auch die Baugruppe



enthalten. Diese könnte wie SO_3 (40) als Lewis-Säure wirken und Butylamin anlagern



Nur diese Variante der Reaktion von Sulfanurchlorid mit Butylamin liefert einen Hinweis auf die Struktur von α-$(NSOCl)_3$. Alle anderen untersuchten Umsetzungen von Butylamin mit $(NSOCl)_3$ oder seinem Reaktionsprodukt mit Anilin lassen sich von beiden Strukturen (X und XI) ausgehend erklären.

Es war somit nicht möglich, die Atomanordnung im α-$(NSOCl)_3$ zu beweisen. Die vorsichtige Auswertung unserer Versuche stützt jedoch die Vermutung von Kirssanow, im Sulfanurchlorid das 1, 3, 5-Trichloroxo-1, 3, 5-trithiatriazin erstmals dargestellt zu haben.

12) α- und β-Sulfanurchlorid

In einigen Versuchen, die im experimentellen Teil der Arbeit nicht beschrieben sind, wurde auch mit β-$(NSOCl)_3$ gearbeitet. Es sollte geklärt werden, ob α- und β-$(NSOCl)_3$ gleichen Bautyp besitzen.

Wiederholt wurde beobachtet, daß unreines, gelbstichiges β-$(NSOCl)_3$, zwischen 40 - 45° C schmelzend, wie es aus Trichlorphosphazo-sulfurylchlorid zunächst erhalten wird, sich im Gegensatz zum völlig farblosen β-$(NSOCl)_3$, Smp. 47° C, beim mehrwöchigen Aufbewahren über P_4O_{10} nahezu vollständig in α-$(NSOCl)_3$ umwandelt.

Reines β-$(NSOCl)_3$ reagiert wie α-$(NSOCl)_3$ mit einer Aufschlämmung von KJ und $NaHCO_3$ in CH_3OH, wobei 2 Oxydations- bzw. Reduktionsäquivalente je $(NSOCl)_3$ nachgewiesen wurden.

In kalter wäßriger $KHCO_3$-Lösung hydrolysiert β-$(NSOCl)_3$ im Laufe von 20 h; wie beim α-$(NSOCl)_3$ ließ sich Luteo-Trisulfimid mit 53 % Ausbeute gewinnen.

Schließlich wurden die IR-Spektren von α- und β-Sulfanurchlorid in Nujol gemessen mit einem Doppelstrahl-Infrarot-Spektrographen Nr. 86 der Firma E. Leitz, Wetzlar mit NaCl-Prisma und Wellenzahlenlinearität. Die Spektren erwiesen sich im Bereich von 4 000 - 650 cm^{-1} als praktisch identisch.

Aus diesen Versuchen kann man schließen, daß im α- und β-$(NSOCl)_3$ der gleiche Bautyp vorliegt und, wie Kirssanow bereits annahm, Unterschied zwischen ihnen in cis-trans-Isomerie der Cl-Atome besteht.

Versuchsteil

1) Herstellung der Ausgangsstoffe

Trichlor-phosphazo-sulfuryl-chlorid, $Cl_3PN \cdot SO_2Cl$

wurde mit geringen Änderungen nach den Angaben von Ephraim und Gurewitsch (1) und Kirssanow (2) dargestellt:

In einem 0.5 l Dreihalskolben, der mit Schliffrührer und $CaCl_2$-Rohr versehen ist, werden 116 g (1.20 Mol) $H_2N \cdot SO_3H$ (umkristallisiert, SO_4-frei) und 500 g (2.40 Mol) PCl_5 (Riedel-de Haën) vermischt und im Ölbad auf 100° C erwärmt. Um Ausbeute-Verluste zu vermeiden, soll die Badtemperatur 110° nicht übersteigen. Nach 2 - 3 h ist die Masse unter HCl-Entwicklung geschmolzen und wird nun gerührt. Die Reaktion ist nach etwa 5 h beendet; die Flüssigkeit enthält dann nur noch wenig festen Stoff.

Man destilliert bei 100° C und 20 Torr das entstandene $OPCl_3$ ab. Es hinterbleibt eine honiggelbe, viskose Flüssigkeit, die anteilweise in 5 l siedenden Petroläther (Siedegrenzen 50 - 70° C) eingetragen wird und sich darin bis auf einen Rest löst. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur scheidet sich zunächst wenig gelbes Öl ab, das verworfen wird. Bei -20° C entstehen über Nacht völlig farblose Kristalle vom Smp. 37° C.

Zur Weiterverarbeitung auf $(NSOCl)_3$ gießt man vom Petroläther ab und überführt den sehr feuchtigkeitsempfindlichen Stoff in das für die thermische Zersetzung vorgesehene Gefäß. Nachdem der Petrolätherrest bei Raumtemperatur und 20 Torr entfernt worden ist, wird der Kolben mit dem reinen $Cl_3PN \cdot SO_2Cl$ zur Ausbeute-Bestimmung gewogen.

Es entstehen etwa 140 g (0.56 Mol) das sind 47 % d. Th. reines, völlig farbloses $Cl_3PN \cdot SO_2Cl$, das allein zur thermischen Zersetzung für die $(NSOCl)_3$ Gewinnung zu verwenden ist.

α - und β -Sulfanurchlorid, $(NSOCl)_3$

wurde nach dem Vorschlag von Kirssanow (2) gewonnen. Im einzelnen verfuhren wir wie folgt:

140 g umkristallisiertes, völlig farbloses $Cl_3PN \cdot SO_2Cl$ werden im Ölbad bei ≈ 15 Torr auf 130 - 150° C erwärmt. Die Substanz zersetzt sich im Laufe von 2 - 3 h unter zunehmender Dunkelfärbung und $OPCl_3$-Abgabe. Es hinterbleibt ein dunkles, bei Raumtemperatur völlig erstarrendes Produkt, das in mehreren Anteilen mit insgesamt einem Liter warmen Petroläther extrahiert wird.

Der Extrakt wird mit wenig Na_2SO_4 und etwas gepulvertem, frisch getrocknetem Silicagel zum Sieden erhitzt und filtriert.

Bei -20° C kristallisiert über Nacht schwach gelbliches α-$(NSOCl)_3$. Nach zweimaliger Sublimation bei 90° C und 0.1 Torr erhält man vollkommen farblose Kristalle, die scharf bei 145° C schmelzen.

Das Petroläther-Filtrat wird im Vakuum bis auf 30 ml eingeengt und bei -20° C der Kristallisation überlassen. Das ausfallende, ebenfalls schwach gelb gefärbte β-$(NSOCl)_3$ liefert nach zweimaliger Sublimation bei 70° C und 0.1 Torr farblose Kristalle, jedoch bei 47° C schmelzend.

Ausbeute an $(NSOCl)_3$: 20 - 25 g (36 - 46 % d. Th.), wobei meist mehr α- als β-$(NSOCl)_3$ entsteht.

Auf diesem Weg gewonnenes α-$(NSOCl)_3$ lieferte folgende Analysenwerte:

147.3, 4.699 mg Sbst.:		350.5 mg $BaSO_4$, 0.6018 ml N_2 (20° C, 736 Torr)
259.2, 274.1 " " :		380.7, 407.1 mg AgCl
$(NSOCl)_3$	Ber.	S 32.9 N 14.4 Cl 36.4
(292.6)	Gef.	" 32.7 " 14.4 " 36.3, 36.7

Analysenmethoden

C-H-Analysen und N_2-Mikrobestimmungen nach Dumas wurden im hiesigen Institut für Organische Chemie von Herrn Zankl ausgeführt.

Zur Bestimmung von N in Salzen organischer Basen wurden die Substanzen mit wenig Selenreaktionsgemisch (Firma E. Merck-Darmstadt) (41) versetzt und mit SO_4H_2 conc. 0.5 h erhitzt. Nachfolgend wurde entstandenes Ammoniak mit 20 proz. Lauge entbunden, mit Wasserdampf in überschüssige 0.1n SO_4H_2 destilliert, und mit 0.1n NaOH zurücktitriert.

Der Gesamt-Schwefel in Schwefelsäureamiden wurde bestimmt, indem die Einwaagen in etwa 200 ml H_2O und wenig 2n HCl gelöst, mit einer Spatelspitze $NaNO_2$ versetzt und 0.5 h im gelinden Sieden gehalten wurden. Anschließend wurde in der Hitze mit 0.5 m $BaCl_2$ gefällt, $BaSO_4$ im Al-Filtertiegel gesammelt, gewaschen, bei 110° C getrocknet und 10 min bei 800° C geglüht.

Bei der Aufarbeitung von Hydrolysen-Flüssigkeiten wurde "Primär- und Sekundär-Sulfat" unterschieden. Als Primärsulfat wurde das $BaSO_4$(I) bezeichnet, das aus schwach HCl-sauren Hydrolysaten mit 0.5 m $BaCl_2$ nach 2 - 3 h bei Raumtemperatur gefallen war.

Das Sekundär-Sulfat $BaSO_4$(II) wurde aus dem Filtrat nach Verkochen mit wenig $NaNO_2$ und Zugabe von 0.5 m $BaCl_2$ in der Hitze erhalten.

Die Wasserbestimmungen in Benzol und n-Butylamin wurden mit Karl Fischer-Lösung ausgeführt (42).

Da der Endpunkt bei der visuellen Titration schwierig zu beobachten ist, wurde die "Dead-Stop" Methode nach Foulk und Bawden (43) verwendet.

Die Titration findet in einer Leitfähigkeitszelle mit Magnetrührer statt (siehe Skizze). Die beiden Pt-Elektroden weisen in dem gegebenen

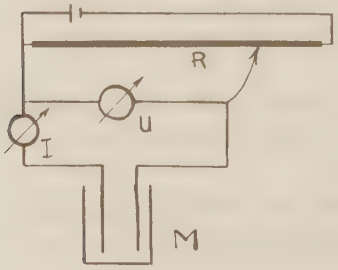
Redoxsystem eine Polarisationsspannung auf, die durch eine angelegte geringe Spannung eben kompensiert wird. Als Spannungsquelle diente ein 4 Volt Akkumulator, von dem mittels Spannungsteiler 15 - 25 mV abgezweigt wurden. So findet kein Stromfluß statt; das Mikroamperemeter (Vollausschlag 30 μA, 1 Skalenteil $\hat{=}$ 0.5 μA) zeigt keinen Ausschlag. Während der Titration kommt es zu einem zeitlich kurz begrenzten Stromfluß. Erst im Endpunkt, wenn Depolarisation der Elektroden eintritt, fließt für etwa 1 min ein konstanter Strom, erkennbar durch einen starken, bleibenden Amperemeter-Ausschlag.

Zur Ausführung der Wasser-Bestimmung in Benzol wurde zunächst Methanol, das durch Reaktion mit Mg und nachfolgender Destillation getrocknet worden war, vorgelegt und austitriert. Dann wurde dazu eine gemessene Menge Benzol gegeben und titriert.

Nach E. Eberius (42) gelingen Wasserbestimmungen in starken Aminen nur dann einwandfrei, wenn Eisessig zur Neutralisation von Amin zugesetzt wird. Wir verfuhren deshalb wie folgt:

Sofort nach der Titerstellung der Karl Fischer-Lösung mit $Na_2O_6C_4H_4,2H_2O$ (E. Merck, Urtitersubstanz für das Karl Fischer-Reagens) in austitriertem Methanol, werden 20 ml Eisessig zugesetzt und austitriert. Nun wird die Probelösung (10 ml n-$C_4H_9NH_2$) zugegeben und titriert. Nachfolgend wird zur Kontrolle der Verläßlichkeit der Titration in dem System Pyridin/Methanol/Eisessig/n-Butylamin nochmals mit $Na_2O_6C_4H_4,2H_2O$ der Titer der Karl Fischer-Lösung bestimmt.

Ein 1 n-Butylamin (Firma E. Merck-Darmstadt) wurde getrocknet, indem es zweimal mit $\approx$ 15 g Na zur Reaktion gebracht, 8 h am Sieden gehalten und destilliert wurde.



R Hochohmwiderstand

U Millivoltmeter

I Mikroamperemeter

M Meßzelle

$Na_2O_6C_4H_4 \cdot 2H_2O$ mg	117.9	112.8
(mg H_2O)	(18.45)	(17.65)
Karl Fischer-Lösung ml ≙	6.36	5.72
mg H_2O/ml Fischer-Lösung	2.90	3.09
n-Butylamin ml	10	10
Fischer-Lösung ml	0.54	0.51
$Na_2O_6C_4H_4 \cdot 2H_2O$ mg	108.1	114.3
(mg H_2O)	(16.92)	(17.89)
Fischer-Lösung ml ≙	5.94	6.01
mg H_2O/ml Fischer-Lösung	2.85	2.98

Die ersten Titerstellungen ergeben einen Wassergehalt von 1.57 bzw. 1.57 mg H_2O, die letzten einen Wassergehalt von 1.54 bzw. 1.52 mg H_2O in 10.0 ml Butylamin.

Der als Solvens vielfach verwendete "absolute" Diäthyläther wurde zur Trocknung zweimal 8 h über Na unter Rückfluß-Kühlung erhitzt und destilliert. Bis zur Verwendung bewahrten wir ihn über frischem Na-Draht auf. In zwei Proben a) und b) von Äther, die so getrocknet worden waren, wurden Wasserbestimmungen durchgeführt.

a) 127.8 mg $Na_2O_6C_4H_4 \cdot 2H_2O$ mit 15.65 % Kristall-Wasser, also 19.95 mg Kristall-Wasser benötigten 7.13 ml Karl Fischer-Lösung.
1 ml Karl Fischer-Lösung ≙ 2.81 mg H_2O.

30.0 ml Äther benötigten 0.15 ml Karl Fischer-Lösung ≙ 0.42 mg H_2O
100 ml Äther enthielten demnach noch 1.40 mg ≙ 0.08 mMol H_2O.

b) 141.8 und 123.2 mg $Na_2O_6C_4H_4 \cdot 2H_2O$ mit 15.65 % Kristall-Wasser, also 22.19 und 19.28 mg H_2O benötigten 7.60 und 6.60 ml Karl Fischer-Lösung.

1 ml Karl Fischer-Lösung ≙ 2.92 bzw. 2.92 mg H_2O.
25.0 ml Äther benötigten 0.10 ml Karl Fischer-Lösung ≙ 0.29 mg H_2O.
100 ml Äther enthielten noch 1.17 mg ≙ 0.07 mMol H_2O.

Dünnschicht-Chromatographie von Schwefelsäure-amiden und -imiden und ihren N-Butyl-Substitutionsprodukten

Die qualitative Analyse der Reaktionsgemische bei der Umsetzung von α-$(NSOCl)_3$ mit n-Butylamin und Wasser wurde mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie ausgeführt. Sie bot den Vorteil kurzer Entwicklungszeiten. Dabei wird aufsteigend an dünnen Kieselgelschichten chromatographiert, die auf Glasplatten aufgetragen sind (44).

Herstellung der Trennschichten

Für die Bereitung der Trennschichten wurde eine Aufschlämmung von 30 g Kieselgel G (E. Merck, Darmstadt) in 50 ml H_2O verwendet. Diesen dünnflüssigen, sorgfältig verrührten Brei, der von Luftblasen frei sein soll, ließen wir aus einer feststehenden Metallschütte auf quadratische Glasplatten (Kantenlänge 13 cm) gleicher Stärke fließen, wobei die in einer Holzführung befindlichen Platten langsam und gleichmäßig unter der Schütte durchgeschoben wurden. Der Abstand des unteren Schüttenrandes von der Oberfläche der Glasplatten war vorher mittels eines Abstandsbleches auf 400 μ eingestellt worden.

Die mit Kieselgel präparierten Platten wurden über Nacht an der Luft und nachfolgend noch eine Stunde bei 105° C getrocknet. Bis zur Verwendung wurden sie im Exsikkator über $CaCl_2$ verwahrt.

Darstellung der Präparate

Es sollten folgende Verbindungen chromatographisch nachgewiesen werden:

Nr. 1 K_2SO_4
" 2 $(KNSO_2)_3$
" 3 $HN(SO_3K)_2$
" 4 $H_2N \cdot SO_3K$
" 4a $C_4H_9NH \cdot SO_3K$
" 5 $KN(SO_2NH_2)_2$
" 5a $KN(SO_2NH \cdot C_4H_9)_2$
" 5b $KN(SO_2NH_2)(SO_2NHC_4H_9)$
" 6 $(H_2N)_2SO_2$
" 6a $(C_4H_9NH)_2SO_2$
" 6b $(C_4H_9NH)SO_2NH_2$

K_2SO_4 wurde als p.a. von der Firma E. Merck, Darmstadt bezogen. Die nicht substituierten Schwefelsäureamide und -imide wurden im anorganisch-präparativen Praktikum hergestellt und durch eine Analyse identifiziert. Die N-Butyl-substituierten Verbindungen wurden zum Teil nach bekannten, zum Teil nach eigenen Verfahren gewonnen.

$(KNSO_2)_3$
17 g (59 mMol) $(NH_4NSO_2)_3$ und 15 g (268 mMol) KOH wurden in 200 ml H_2O gelöst und 2 h im Sieden gehalten. Nach dieser Zeit war im Gasraum kein NH_3 mehr nachzuweisen. Die Kristallisation wurde durch Kühlung mit Eis/Kochsalz vervollständigt. Nach dem Absaugen wurde mit Eiswasser, dann Methanol, endlich Äther gewaschen. Ausbeute 14 g (68 % d. Th.). $(NH_4NSO_2)_3$ wurde nach Meuwsen und Heinze (7) durch trockenes Erhitzen von Sulfamid auf 200° C erhalten.

136.2 mg Sbst.: 268.8 mg $BaSO_4$
$(KNSO_2)_3$ Ber. S 27.4
(351.5) Gef. " 27.1

$HN(SO_3K)_2$
wurde über $N(SO_3K)_3$ aus KNO_2 und $K_2S_2O_5$ (45) mit 60 % Ausbeute hergestellt.

132.2 mg Sbst.: 246.4 mg $BaSO_4$
$HN(SO_3K)_2$ Ber. S 25.3
(253.3) Gef. " 25.6

$H_2N \cdot SO_3K$

20 g (206 mMol) $H_2N \cdot SO_3H$ (sulfatfrei) wurden in 100 ml H_2O gelöst und mit konz. KOH unter Kühlung langsam neutralisiert. Das $H_2N \cdot SO_3K$ schied sich nach Zusatz von Methanol und Aceton kristallin ab.

Ausbeute 25 g (90 % d. Th.).

Sulfaminsäure wurde aus Harnstoff und Oleum nach Baumgarten (46) gewonnen.

334.4 mg Sbst.:	215.0 mg K_2SO_4
$H_2N \cdot SO_3K$	Ber. K 28.9
(135.2)	Gef. " 28.7

$C_4H_9NH \cdot SO_3K$

In eine mit Eis/Kochsalz gekühlte Lösung von 109.7 g (1.5 Mol) n-Butylamin in 200 ml CCl_4 (zweimal 6 h über P_4O_{10} unter Rückfluß-Kühlung erhitzt und destilliert) werden unter kräftigem Rühren 56 g (0.47 Mol) $ClSO_3H$ eingetropft. Die gelatinöse Masse wird in 0.5 l Äthanol eingebracht, mit einer Lösung von 60 g (1.07 Mol) KOH in 300 ml Äthanol versetzt und zum Sieden erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich bei -20° C ein gelbliches Rohprodukt ab, das aus Äthanol/H_2O 9 : 1 in völlig farblosen, glänzenden Schuppen kristallisiert.

Ausbeute 16.2 g (17.6 % d. Th.).

4.206 mg Sbst.:	3.904 mg CO_2, 2.091 mg H_2O
4.950 " " :	0.343 ml N_2 (24° C, 730 Torr)
$C_4H_9NH \cdot SO_3K$	Ber. C 25.1 H 5.3 N 7.3
(191.3)	Gef. " 25.3 " 5.6 " 7.6

$KN(SO_2NH_2)_2$

wurde nach Reichelt (47) dargestellt. Durch eine Lösung von 12 g (125 mMol) Sulfamid in 62 ml 1n KOH wurde so lange Wasserdampf geleitet, bis kein NH_3 mehr nachzuweisen war. Die Lösung wurde bei 40° C und 15 Torr auf 40 ml eingeengt und $KN(SO_2NH_2)_2$ mit 100 ml Methanol in glänzenden Schuppen abgeschieden. Nach Absaugen wurde

mit Methanol, dann Äther gewaschen. Ausbeute 10 g (75 % d. Th.).

143.3 mg Sbst.: 317.6 mg $BaSO_4$

$KN(SO_2NH_2)_2$ Ber. S 30.1

(213.3) Gef. " 30.4

$HN(SO_2NHC_4H_9)_2$

Symmetrisches N,N'-Dialkyl- und asym. Monoalkylimidodisulfamid sind bislang in der Literatur nicht beschrieben worden; bekannt sind sym. N,N'-Tetraalkyl- sowie sym. N,N'-Diphenyl-imidodisulfamid (48) und sym. N-Monoalkylimidodisulfamid (49 und 2).

K. Reichelt hat die therm. Zersetzung von Monobutylsulfamid bei Temperaturen von 140 - 180° C und 2.5 - 24 h Erhitzungsdauer untersucht (47). Er isolierte aus den erkalteten Schmelzen $(NH_4NSO_2)_3$, $(C_4H_9NH)_2SO_2$, $C_4H_9NH{\cdot}SO_3{\cdot}NH_3C_4H_9$ und SO_4^{2-} in wechselnden Mengen. Die Entstehung dieser Verbindungen läßt sich nach Reichelt durch die Bildung von monomerem Sulfimid und monomerem N-Butylsulfimid

$$C_4H_9NSO_2 + NH_3 \xleftarrow{T} H_2N{\cdot}SO_2NHC_4H_9 \xrightarrow{T} HNSO_2 + NH_2{\cdot}C_4H_9$$

und Reaktion dieser unbeständigen Sulfimide mit Ammoniak und Butylamin erklären

$$3NH_3 + 3HNSO_2 \longrightarrow (H_4NNSO_2)_3$$

$$C_4H_9N{\cdot}SO_2 + H_2N{\cdot}C_4H_9 \longrightarrow O_2S(NH{\cdot}C_4H_9)_2.$$

Butylsulfaminat und Sulfat werden als Zersetzungsprodukte des sym. Dibutylsulfamids aufgefaßt.

Nach dieser Annahme sollte z.B. auch Sulfamid

$$HNSO_2 + NH_3 \longrightarrow (H_2N)_2SO_2$$

und weiterhin nach

$$H_2N{\cdot}SO_2{\cdot}NH_2 + SO_2NC_4H_9 \longrightarrow H_2NSO_2{\cdot}NH{\cdot}SO_2{\cdot}NHC_4H_9$$

$$C_4H_9NH{\cdot}SO_2{\cdot}NH_2 + SO_2NC_4H_9 \longrightarrow (C_4H_9NHSO_2)_2NH$$

unsym. Monobutyl- und sym. Dibutylimidodisulfamid entstehen. Von beiden Verbindungen ist zu erwarten, daß sie wie Imidodisulfamid thermisch instabil sind, von letzterer, daß sie sich analog dem Imidodisulfamid

in Laugen löst, beim Ansäuern jedoch ähnlich dem sym. Dibutylsulfamid in der Kälte ausfällt.

Zur Orientierung wurden je sechs Einwaagen von 100 mg Monobutylsulfamid bei 110, 140 und 170° C geschmolzen. Die Schmelzen wurden mit Eiswasser abgeschreckt, mit 5 ml H_2O aufgenommen und auf 0° C gekühlt. Dabei kristallisierte $(C_4H_9NH)_2SO_2$ aus, das filtriert wurde. Die gekühlten Filtrate wurden mit wenigen Tropfen konz. HCl angesäuert, wobei ein völlig farbloser Niederschlag entstand. Der visuelle Vergleich der so erzeugten Kristallisate zeigte, daß in Schmelzen

bei 110° C nach 30 min kein, nach 300 min nur wenig Niederschlag,

" 140° " " 5 " " , " 70 " am meisten, nach 140 min weniger Niederschlag,

" 170° " " 5 " viel, " 10 " am meisten, nach 70 min kein Niederschlag

entstand.

Zur quantitativen Isolierung zweier Proben wurden sie im G-3 Filtertiegel gesammelt und über Nacht im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} getrocknet.

Aus 1.604 g (10.5 mMol) Monobutylsulfamid entstanden nach 70 min bei 140° C 0.165 g,

" 1.573 " (10.4 ") " entstanden nach 10 min bei 170° C 0.160 g.

Drei Versuche mit je 10.0 g (65.7 mMol) Monobutylsulfamid nach 10 min Erhitzungsdauer bei 170° C ergaben Ausbeuten von 1.21, 1.21 und 1.11 g (das sind 12.8 und 11.9 % d. Th.).

4.598 mg Sbst.: 5.668 mg CO_2, 3.063 mg H_2O

3.970 " " : 0.528 ml N_2 (24° C, 733 Torr)

$(C_4H_9NH{\cdot}SO_2)_2NH$ Ber. C 33.4 H 7.4 N 14.6

(287.4) Gef. " 33.6 " 7.5 " 14.7

Sym. N,N'-Dibutyl-Imidodisulfamid läßt sich aus Benzol umkristallisieren. Es schmilzt zwischen 155 und 163° C, wobei das Schmelzgut bei konstanter Temperatur nach wenigen Sekunden erstarrt.
Die Verbindung ist eine einbasische Säure. Zwei Proben wurden in 20 ml 0.1n NaOH gelöst, der Laugenüberschuß mit 0.1n H_2SO_4 gegen Methylrot zurücktitriert.

0.3179, 0.3269 g Sbst.: 11.04, 11.37 ml 0.1n NaOH
Ber. 11.06, 11.37 "

Die neutralisierten Lösungen wurden vereinigt und mit überschüssiger $AgNO_3$-Lösung versetzt. Der farblose kristalline Niederschlag wurde filtriert und über Nacht im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute 0.833 g (2.11 mMol) $AgN(SO_2NHC_4H_9)_2$ (94 % d. Th.).

4.918 mg Sbst.: 4.403 mg CO_2, 2.310 H_2O
3.493 " " : 0.329 ml N_2 (23° C, 736 Torr)
352.2 " " : 8.88 ml 0.1n SCN^-
$(C_4H_9NH\cdot SO_2)_2NAg$ Ber. C 24.4 H 5.1 N 10.7 Ag 27.4
(394.3) Gef. " 24.4 " 5.3 " 10.7 " 27.2

In alkalisch wäßriger Lösung ist $(C_4H_9NHSO_2)_2NH$ auch in der Siedehitze beständig.
0.1573 g der Substanz wurden in 5 ml 1n-KOH gelöst und 260 min unter Rückfluß-Kühlung zum Sieden erhitzt. Es entweicht weder Ammoniak noch Butylamin. Nach Kühlung und Ansäuern mit HCl konz. wurden 0.1530 g $(C_4H_9NHSO_2)_2NH$ zurückgewonnen.

2.995 mg Sbst.: 0.383 ml N_2 (24° C, 737 Torr)
$(C_4H_9NHSO_2)_2NH$ Ber. N 14.6
(287.4) Gef. " 14.3

$KN(SO_2NH_2)(SO_2\cdot NH\cdot C_4H_9)$
3.044 g (20.0 mMol) Monobutylsulfamid wurden in 10 ml 1n-KOH gelöst, mit 5 ml H_2O verdünnt und so lange am Sieden gehalten, bis im Gasraum über der Lösung keine alkalische Reaktion mehr nachzuweisen war ($\approx$ 30 min). Anschließend wurde die Lösung auf $\approx$ 5 ml eingeengt,

mit 200 ml Äther/Äthanol 1 : 1 versetzt. Die bei -20° C über Nacht abgeschiedenen farblosen, schuppigen Kristalle wurden zweimal aus 70 ml Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute 1.810 g (67 % d. Th.)

4.517 mg Sbst.:	2.954 CO_2, 1.906 H_2O
4.695 " " :	0.653 ml N_2 (23° C, 734 Torr)
$H_2NSO_2 \cdot NK \cdot SO_2NHC_4H_9$	Ber. C 17.8 H 4.5 N 15.6
(269.4)	Gef. " 17.8 " 4.7 " 15.5

Überraschend verlief die alkalische Hydrolyse von asym. N-Monobutyl-Imidodisulfamid in der Siedehitze.

0.5274 g (1.96 mMol) $KN(SO_2NH_2)(SO_2NHC_4H_9)$ wurden in 20 ml 1n-KOH gelöst, zum Sieden erhitzt und entbundenes Amin mit Wasserdampf in 0.1n-H_2SO_4 destilliert. Durch Zusatzheizung wurde dafür gesorgt, daß das Volumen der Hydrolysenflüssigkeit konstant blieb. Nach 150 min wurde der Versuch abgebrochen und die überschüssige Säure der Vorlage mit 0.1n NaOH zurücktitriert.

Säureverbrauch 18.80 ml 0.1n H_2SO_4

Ber. 19.58 "

Das Hydrolysat wurde mit 50 ml Äthanol und 100 ml Aceton versetzt und gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden aus 70 ml Methanol/Wasser 2 : 1 umkristallisiert.

0.333 g (2.46 mMol) $H_2N \cdot SO_3K$ (63 % d. Th.).

4.460 mg Sbst.:	0.422 ml N_2 (26° C, 736 Torr)
0.2277 g " :	0.3994 g $BaSO_4$
H_2NSO_3K	Ber. N 10.4 S 23.7
(135.2)	Gef. " 10.5 " 24.1

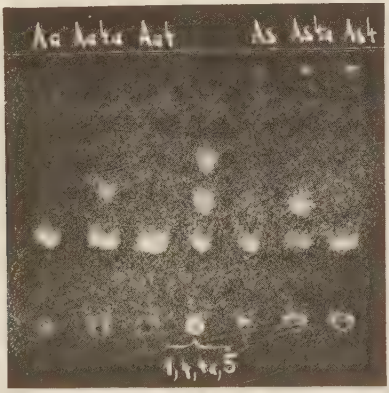
Die Dünnschicht-Chromatographie zeigt, daß bei alkalischer Hydrolyse ausschließlich H_2NSO_3K entsteht.

27 mg (≈ 0.1 mMol) $KN(SO_2NH_2)(SO_2 \cdot NHC_4H_9)$ wurden in 2 ml 0.1n KOH so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Amin mehr flüchtig ging (6 h). Das Hydrolysat (auf den Bildern 1 und 2 mit Aa bezeichnet) ergab

ausschließlich $H_2N \cdot SO_3K$ als Reaktionsprodukt.

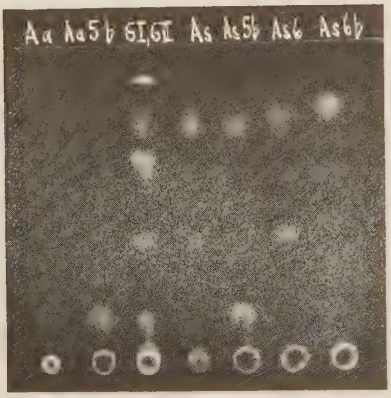
26.5 mg (≈ 0.1 mMol) $KN(SO_2NH_2)(SO_2NHC_4H_9)$ wurden mit 2 ml 0.5n HCl 40 min unter Rückfluß-Kühlung erhitzt. Nachfolgend wurde mit KOH neutralisiert. Das Hydrolysat (auf den Bildern 1 und 2 mit As bezeichnet) enthält $H_2N \cdot SO_3K$ und $H_2NSO_2NH \cdot C_4H_9$ als Hauptreaktionsprodukte, SO_4^{2-}, $C_4H_9NH \cdot SO_3K$ und $(H_2N)_2SO_2$ als Nebenbestandteile.

Bild 1



Lösungsmittel II
Aufgetragen je 3 µl Aa
und As
Sbst. Aa: 4
As: 4, sehr wenig 4a

Bild 2



Lösungsmittel III
Aufgetragen je 3 µl Aa
und As
Sbst. As: 6b, sehr
wenig 6

$(H_2N)_2SO_2$

wurde nach Oertel (33) durch Umsatz von O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3 in CH_2Cl_2 mit 45 proz. Ausbeute gewonnen.

187.1 mg Sbst.:	451.3 mg $BaSO_4$
$(H_2N)_2SO_2$	Ber. S 33.4
(96.1)	Gef. " 33.1

$(C_4H_9NH)_2SO_2$

wurde aus Vorversuchen der Umsetzung von α-$(NSOCl)_3$ mit 98 proz. n-Butylamin bei Siedehitze gewonnen. ≈ 600 mg α-$(NSOCl)_3$ wurden in trockenem Äther gelöst und mit 20 ml 98 proz. $H_2N{\cdot}C_4H_9$ versetzt. Der Äther wurde verjagt, der flüssige Rückstand 1 h unter Rückfluß-Kühlung zum Sieden erhitzt. Nachfolgend wurde mit ≈ 200 ml H_2O versetzt und gekühlt. Die abgeschiedene Substanz wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert, in völlig farblosen, blättrigen Kristallen erhalten und durch Schmelzpunkt (129° C) und Analyse identifiziert.

Ausbeute 1/3 d. Th.

4.510 mg Sbst.:	7.649 mg CO_2, 3.961 mg H_2O
4.441 " " :	0.529 ml N_2 (24° C, 732 Torr)
$(C_4H_9NH)_2SO_2$	Ber. C 46.1 H 9.7 N 13.4
(208.3)	Gef. " 46.3 " 9.8 " 13.2

$C_4H_9NH{\cdot}SO_2{\cdot}NH_2$

Nach Paquin (9) wurden 24 g (0.25 Mol) $(H_2N)_2SO_2$ in 35 ml H_2O und 25 g (0.34 Mol) n-Butylamin gelöst und 5 h unter Rückfluß-Kühlung zum Sieden erhitzt. Nachfolgend wurde die Lösung im Vakuum bei ≈ 20 Torr und 50° C eingeengt, bis das zurückbleibende Öl bei Raumtemperatur völlig erstarrt. Aus ≈ 40 ml H_2O umkristallisiert, erhält man Monobutylsulfamid in farblosen Blättchen vom Smp. 51° C.

Ausbeute 14 g (37 % d. Th.).

4.681 mg Sbst.:	5.436 mg CO_2, 3.340 mg H_2O
3.559 " " :	0.593 ml N_2 (26° C, 727 Torr)
$C_4H_9NH{\cdot}SO_2{\cdot}NH_2$	Ber. C 31.6 H 7.9 N 18.4
(152.2)	Gef. " 31.7 " 8.0 " 18.2

Herstellung der Testlösungen

Die verwendeten Testlösungen wurden so eingestellt, daß jede Verbindung bei völliger Zersetzung die gleiche Menge Sulfat erzeugte.

Substanz	Nr.	Molgewicht	Einwaage mg	mMol	Milliatome S
K_2SO_4	1	174	346	1.99	1.99
$(KNSO_2)_3$	2	351	235	0.67	2.01
$HN(SO_3K)_2$	3	253	253	2.00	2.00
$H_2N \cdot SO_3K$	4	135	270	2.00	2.00
$C_4H_9NH \cdot SO_3K$	4a	191	385	2.02	2.02
$KN(SO_2NH_2)_2$	5	213	216	1.01	2.02
$HN(SO_2 \cdot NHC_4H_9)_2$	5a	287	54.8	0.19	0.38
$KN(SO_2NH_2)(SO_2NHC_4H_9)$	5b	269	55.7	0.21	0.41
$(H_2N)_2SO_2$	6	96	192	2.00	2.00
$(C_4H_9NH)_2SO_2$	6a	208	417	2.00	2.00
$C_4H_9NH \cdot SO_2 \cdot NH_2$	6b	152	307	2.02	2.02

Die Substanzen mit den Nummern 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6 wurden in je 50 ml H_2O, die Verbindungen mit den Nummern 6a und 6b in je 50 ml CH_3OH gelöst. $KN(SO_2NH_2)(SO_2NHC_4H_9)$ [5b] wurde in 10 ml H_2O, $HN(SO_2NHC_4H_9)_2$ [5a] in 9.7 ml H_2O und 0.3 ml 1n KOH gelöst.

Gelegentlich wurden auch zwei Testgemische GI und GII verwendet.

GI:

Substanz	Nr.	Molgewicht	Einwaage mg	mMol	Milliatome S
K_2SO_4	1	174	349	2.00	2.00
$H_2N \cdot SO_3K$	4	135	271	2.01	2.01
$C_4H_9NH \cdot SO_3K$	4a	191	384	2.01	2.01
$KN(SO_2NH_2)_2$	5	213	215	1.01	2.02
$(H_2N)_2SO_2$	6	96	191	1.99	1.99

Diese Substanzen wurden zusammen in 50 ml H_2O gelöst.

GII:

Substanz	Nr.	Molgewicht	Einwaage mg	mMol	Milliatome S
$HN(SO_2NHC_4H_9)_2$	5a	287	56.6	0.20	0.40
$KN(SO_2NH_2)(SO_2NHC_4H_9)$	5b	269	54.7	0.20	0.40
$(C_4H_9NH)_2SO_2$	6a	208	84.0	0.40	0.40
$C_4H_9NH{\cdot}SO_2{\cdot}NH_2$	6b	152	60.5	0.40	0.40

Diese Verbindungen wurden zusammen in 6 ml CH_3OH, 4 ml H_2O und 0.3 ml ln-KOH gelöst.

Die Testlösungen der Einzelsubstanzen und der Gemische enthielten in 50 ml (bzw. 1 µl) von jeder Verbindung die Menge, die bei völliger Zersetzung 2 mMol (bzw. 4.10^{-2} µ Mol) Sulfat bilden mußte.

Auftragen der Substanzen und Entwickeln

Die Substanzen wurden in wäßriger oder methanolischer Lösung mit einer Blutmisch-Pipette aufgetragen, die 1 - 10 µl abzulesen erlaubte. Die Platten wurden anschließend im Vakuumexsikkator bei Raumtemperatur 5 min getrocknet.

Zur Chromatographie der Verbindungen, die keinen Butylrest enthalten (Substanzen 1, 2, 3, 4, 5, 6), standen zwei Lösungsmittelgemische zur Verfügung (6).

Lösungsmittel I : 42 ml CH_3CN + 8 ml $H_3C{\cdot}CO_2NH_4/H_2O$ (5.00 g NH_4Ac zum Liter gelöst)

Lösungsmittel II: 39 ml CH_3CN + 2 ml n-Butylamin + 6 ml n-Butanol + 4 ml H_2O

Mit dem Lösungsmittel I (CH_3CN + NH_4Ac) können nur folgende Substanzen

3 $HN(SO_3K)_2$
4 $H_2N{\cdot}SO_3K$
5 $KN(SO_2NH_2)_2$
6 $(H_2N)_2SO_2$

(Bild 3)

mit dem Lösungsmittel II ($H_3C{\cdot}CN + C_4H_9NH_2 + n\text{-}C_4H_9OH + H_2O$) nur

1	K_2SO_4
4	$H_2N{\cdot}SO_3K$
5	$KN(SO_2NH_2)_2$
6	$(H_2N)_2SO_2$

(Bild 4)

sicher nachgewiesen werden. Die genannten sechs Verbindungen lassen sich jedoch sicher nebeneinander nachweisen, wenn man zweidimensional mit den Lösungsmitteln I, II arbeitet. Dabei wird zunächst mit dem Lösungsmittel I entwickelt, 30 min bei Raumtemperatur im Vakuumexsikkator getrocknet und senkrecht zur ersten Richtung mit dem Lösungsmittel II nochmals entwickelt (Bild 5).

Für die Butyl-substituierten Verbindungen mußte ein drittes Lösungsmittel gefunden werden, da einzig $C_4H_9NHSO_3K$ (4a) mit dem Lösungsmittel II sicher nachzuweisen war (Bild 6) (im Lösungsmittel I wandert es mit $KN(SO_2NH_2)_2$, (Bild 7), während die anderen Substanzen

$(C_4H_9NHSO_2)_2NH$	5a
$C_4H_9NH{\cdot}SO_2{\cdot}NH_2$	5b
$(C_4H_9NH)_2SO_2$	6a
$C_4H_9NH{\cdot}SO_2{\cdot}NH_2$	6b

in beiden Gemischen (I und II) mit der Lösungsmittelfront wandern. Zuweilen, bei größerer Konzentration, stören sie den Nachweis von $(H_2N)_2SO_2$.

Lösungsmittel III: 40 ml CCl_4 + 24 ml $H_3C{\cdot}CN$ + 4 ml $n\text{-}C_3H_7OH$ + 1 ml $H_3C{\cdot}COOH$

Mit diesem Gemisch, das für eine Entwicklungsstrecke von ca. 10 cm eine Laufzeit von ≈ 40 min benötigt, können die Substanzen

$C_4H_9NHSO_2{\cdot}NK{\cdot}SO_2NH_2$	5b
$(H_2N)_2SO_2$	6
$(C_4H_9NHSO_2)_2NH$	5a
$C_4H_9NH{\cdot}SO_2{\cdot}NH_2$	6b
$(C_4H_9NH)_2SO_2$	6a

(Bild 8)

getrennt werden; alle übrigen werden am Startpunkt zurückgehalten.

Sichtbarmachen der Verbindungen

Die entwickelten Platten wurden nach kurzem Trocknen bei 130° C noch heiß 2 min in einen Trog gestellt, in dem aus $NaNO_2$ und wenigen Tropfen konz. HCl nitrose Gase erzeugt wurden. Die Schwefelsäure-amide zersetzten sich dabei zu Sulfat, das anschließend durch Besprühen jeder Platte mit 25 ml einer 0.7 proz. $BaCl_2$-Lsg. in $BaSO_4$ überführt wurde. Es hat sich gezeigt, daß eine größere Menge an Sprühreagens oder konzentriertere $BaCl_2$-Lösungen das Sichtbarmachen der Substanzen stören oder ganz verhindern.

Die Platten wurden nochmal 15 min bei 130° C getrocknet und nachfolgend mit einer 0.3 proz. Na-Rhodizonat-Lösung besprüht, wobei das vom Kieselgel aufgenommene $BaCl_2$ sich zu Ba-Rhodizonat umsetzte und die Trennschicht rot färbte. Überschüssiges Na-Rhodizonat, das zunächst das $BaSO_4$ überdeckt, wurde durch kurzes Einstellen in eine HCl-Atmosphäre zerstört. Es entstanden weiße $BaSO_4$-Flecken auf hellrotem Hintergrund von saurem Ba-Rhodizonat.

R_f-Werte, Zuordnung der Flecken, Nachweisgrenze

Die R_f-Werte der untersuchten Substanzen waren wie in der Papierchromatographie abhängig von der konstanten Zusammensetzung des Lösungsmittels, der Sättigung der Kammeratmosphäre mit den Dämpfen des Lösungsmittels, der Entwicklungstemperatur usw. Günstige Entwicklungstemperatur liegt zwischen 15 und 18° C. Bei Temperaturen über 20° C wird im Lösungsmittel I und II besonders der Unterschied der R_f-Werte von $KN(SO_2NH_2)_2$ und $(H_2N)_2SO_2$ verringert. Darüberhinaus ergab sich aber eine Abhängigkeit der R_f-Werte von der

a) Konzentration der aufgetragenen Substanzen;
b) Anwesenheit von Fremdsalzen;
c) Entfernung Startpunkt-Oberfläche der Entwicklungsflüssigkeit im Trog.

Die R_f-Werte waren deshalb bei Analysengemischen nicht zu reproduzieren; auf ihre Messung und Verwendung zur Identifikation wurde verzichtet. Bei den Lösungsmitteln I und II war der Abstand Startpunkt-Oberfläche

des Lösungsmittels für die Trennung der Substanzen bedeutsam. Er wurde im Lösungsmittel I mit 14 mm, im Lösungsmittel II mit 25 mm am günstigsten gefunden. Im Lösungsmittel III wurde stets ein Abstand von 15 mm eingehalten.

Da R_f-Werte für die Zuordnung der Flecken zu den einzelnen Verbindungen nicht benutzt werden konnten, wurden stets Misch-Chromatogramme, manchmal zusätzlich Testgemische verwendet. Bei den Misch-Chromatogrammen wurden mit den Analysenproben (A), jeweils 2 µl ≙ $8 \cdot 10^{-2}$ µMol SO_4^{2-} der Lösungen der reinen Testsubstanzen (1, 2 usw.) aufgetragen. Solche Proben wurden z.B. mit A4 oder A5 (Analyse + Substanz 4 oder Analyse + Substanz 5) gekennzeichnet. Das Erscheinen oder Fehlen eines neuen Fleckens im Vergleich mit der Analysenprobe zeigt die Ab- oder Anwesenheit der betreffenden Substanz im Analysengemisch an.

Die Versuche ergaben, daß mit Sicherheit Gemische chromatographiert werden können, die je Verbindung $8 \cdot 10^{-2}$ µMol SO_4/8 µl Lösung zu bilden vermögen. Kleinere Konzentrationen bis zu $2 \cdot 10^{-2}$ µMol SO_4/8 µl Lösung können erkannt werden, wenn zum Sichtbarmachen verdünntere $BaCl_2$-Lsg. benutzt werden; die Photographie unter Verwendung eines Grünfilters erfaßt Flecken von Gemischen dieser Konzentration jedoch nur schlecht.

Zur Auswertung der Photographien sei nachfolgend nochmals die abkürzende Beschriftung der Bilder und ihrer Texte erläutert.

Text:

Zunächst wird das verwandte Lösungsmittel angegeben. Daran schließt sich die Zahl der aufgetragenen µl jeder Analysenprobe. Schließlich werden die Nummern der Substanzen genannt, die eindeutig nachgewiesen werden.

Bilder:

Testlösungen sind mit G und einer Zahl bezeichnet, welche soviel 10^{-2} µMol Sulfat angibt, wie jede Verbindung der aufgetragenen Lösung

bilden konnte. Analysenproben sind mit A abgekürzt. Mischchromatogramme werden mit A und der Zahl bezeichnet, die die Substanz angibt, von deren Testlösung 2 µl zusammen mit der Analysenprobe aufgetragen wurden.

Bild 3

Lösungsmittel I
Aufgetragen die reinen Stoffe und das Testgemisch (Sbst. 1 - 6)

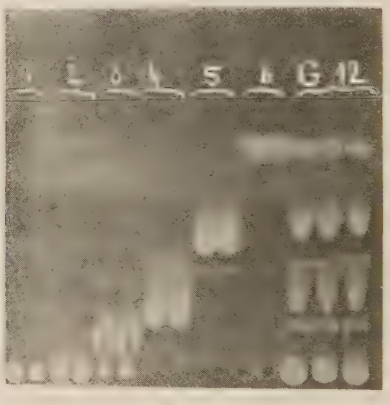


Bild 4

Lösungsmittel II
Aufgetragen die reinen Stoffe 1 - 6 und das Testgemisch

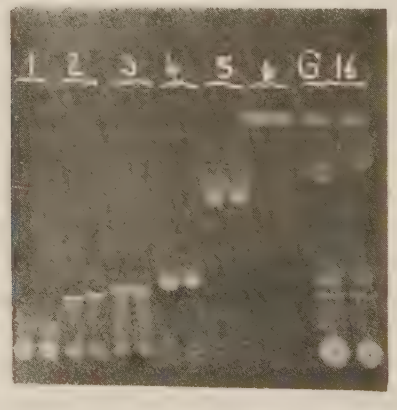


Bild 5

Lösungsmittel I, II
Aufgetragen das Testgemisch (Sbst. 1, 2, 3, 4, 5, 6)

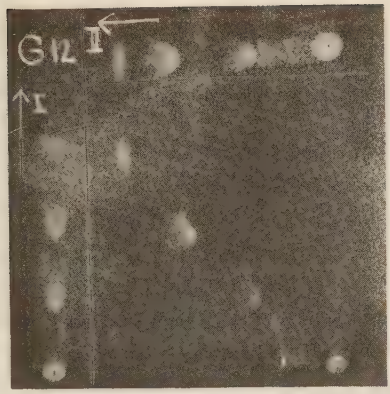


Bild 6

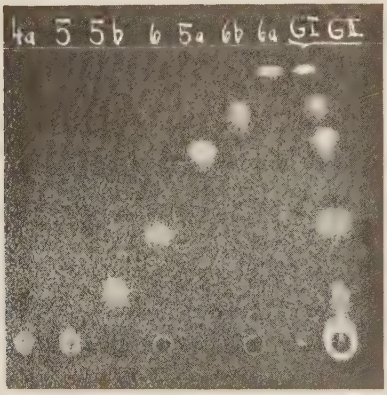
Lösungsmittel II

Bild 7

Lösungsmittel I

Bild 8

Lösungsmittel III
Aufgetragen je 3 µl 4a, 5, 5b, 6, 5a, 6b, 6a, GI und GII



2) Versuche zur Oxydation von α-$(NSOCl)_3$

wurden in CCl_4 vorgenommen, der zur Trocknung zweimal 8 h über P_4O_{10} unter Rückfluß-Kühlung zum Sieden erhitzt und nachfolgend destilliert worden war. Zu- und Ableitung von O_3 und Cl_2 erfolgte durch zwei 1 m lange Röhren mit P_4O_{10}.

In 0.716 g (2.44 mMol) $(NSOCl)_3$ gelöst in 100 ml CCl_4 wurde 70 min bei 0° C ein kräftiger Strom von O_3/O_2 geleitet. Die blaue Lösung zeigte nach 15 h bei Raumtemperatur keine Farbänderung. Nachfolgend wurde CCl_4 bei 20° C und ≈20 Torr abgezogen. 0.719 g farbloses $(NSOCl)_3$ hinterblieb; Smp. 138 - 141° C.

0.705 g (2.41 mMol) α-$(NSOCl)_3$ in 100 ml CCl_4 wurde bei 0° C mit Cl_2 gesättigt. Nachdem weitere 2 h ein mäßiger Cl_2-Strom eingeleitet worden war, wurde die grünlich-gelbe Lösung über Nacht bei Raumtemperatur unverändert verwahrt. Nach Entfernen von CCl_4 im Wasserstrahlvakuum bei 20° C wurden 0.709 g farbloses $(NSOCl)_3$ wiedergewonnen (Smp. 135 - 140° C).

0.661 g (2.26 mMol) $(NSOCl)_3$ wurden in 100 ml CCl_4 gelöst und 4.5 h zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit wurde ein kräftiger Cl_2-Strom durch die Lösung geschickt. Das Solvens wurde bei 20° C im Wasserstrahlvakuum entfernt; es hinterblieben 0.670 g farbloses $(NSOCl)_3$, Smp. 143 - 145° C.

Eine Lösung von $(NSOCl)_3$ in CCl_4 zeigte beim Sieden unter Rückfluß-Kühlung mit SeO_2 nach 1 h keine Veränderung. Der Bodenkörper blieb völlig farblos.

$(NSOCl)_3$ in CCl_4 reagierte weder in der Kälte noch bei Siedehitze mit $ClOC_2H_5$. Es konnte in beiden Versuchen praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.
Äthylhypochlorit wurde nach Taylor, Mac Mullin, Gammal (50) mit wäßriger $CaCO_3$-Aufschlämmung und Chlor, dann Ausschütteln der Reaktionslösung mit Äthanol in CCl_4 erhalten.

Zur Umsetzung mit SO_3 wurde eine Vakuumdestillations-Apparatur benützt, deren Vorlage durch einen Schliffhahn von der Apparatur zu trennen war, und deren Ausgang zur Wasserstrahlpumpe mit zwei 1 m langen Röhren mit P_4O_{10} geschützt war. Der Destillationskolben wurde mit 250 ml Oleum beschickt; in die Vorlage wurden 0.716 g (2.44 mMol) $(NSOCl)_3$ eingewogen. Bei ~ 20 Torr wurde durch Erwärmen des Destillationskolbens auf 30° C und Kühlung der Vorlage mit Eis/Kochsalz ~ 30 ml SO_3 auf $(NSOCl)_3$ aufkondensiert. Die Vorlage wurde nun bei Normaldruck mit einem Paraffinbad von 40° C so lange (2.5 h) erwärmt, bis $(NSOCl)_3$ mit SO_3 eine farblose Gallerte gebildet hatte. Nachfolgend wurde aus der geheizten Vorlage bei 20 Torr SO_3 in den nunmehr mit Eiswasser gekühlten Destillationskolben zurückdestilliert. Nach 1 h hinterblieben 3.73 g einer voluminösen, gelblichen Substanz, die an der Luft stark rauchte. Nach weiteren 4 h bei 40° C Badtemperatur und 20 Torr wurden in feuchter Luft keine SO_4H_2-Nebel mehr beobachtet; die Substanz war körnig geworden, gelblich gefärbt und wog 0.685 g, Smp. 142 - 143° C.

3) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit NH_3 in getrocknetem Benzol

Die bereits von uns untersuchte Reaktion von Sulfanurchlorid mit Ammoniak in CCl_4 (6), bei der unter anderem H_2NCl und nach Hydrolyse SO_2 entstehen, wurde mit getrocknetem Benzol als Lösungsmittel wiederholt.

Das verwandte Benzol wurde mehrere Stunden über Na zum Sieden erhitzt und destilliert. Es wurde folgende Wasserbestimmung durchgeführt:

151.6 und 138.3 mg $Na_2O_6C_4H_4,2H_2O$ mit 15.65 % Kristall-Wasser, also 23.7 und 21.6 mg Kristall-Wasser benötigten 10.08 und 8.98 ml Karl Fischer-Lösung

1 ml Karl Fischer-Lösung ≙ 2.35 und 2.41 mg im Mittel 2.38 mg H_2O

26.50 und 35.30 ml C_6H_6 benötigten 0.37 und 0.48 ml Karl Fischer-Lösung ≙ $3.32 \cdot 10^{-2}$ und $3.24 \cdot 10^{-2}$ im Mittel $3.28 \cdot 10^{-2}$ mg H_2O/C_6H_6

100 ml C_6H_6 enthielten 3.28 mg H_2O ≙ 0.182 mMol H_2O.

Zur Umsetzung wurden in einem 0.5 l Schliffkolben 0.3 – 2.5 mMol $(NSOCl)_3$ mit 100 ml Benzol gelöst. Das Gefäß wurde in wenigen Augenblicken mit NH_3 (über NaOH und Na-Draht getrocknet) gefüllt, verschlossen und 3 min geschüttelt.

Der entstandene farblose Niederschlag wurde filtriert, in Wasser gelöst, mit 40 ml 0.1n Jod versetzt und angesäuert. Nach 5 min wurde mit 0.1n $S_2O_3^{2-}$ zurücktitriert.

Das benzolische Filtrat wurde mit schwefelsaurer Jodid-Lösung versetzt; das entstandene Jod mit 0.1n $S_2O_3^{2-}$ gegen Stärke titriert.

$(NSOCl)_3$ mg (mMol)	102.6 (0.351)	149.5 (0.511)	318.6 (1.089)	727.7 (2.487)
H_2O-Lösung				
0.1n Jod ml	4.54	7.30	16.73	34.34
C_6H_6-Lösung				
0.1n $S_2O_3^{=}$ ml	4.50	7.28	16.45	33.00
$SO_2/(NSOCl)_3$	0.65	0.71	0.77	0.69
$ClNH_2/(NSOCl)_3$	0.64	0.71	0.76	0.66

4) Versuch der Oxydation von α-$(NSOCl)_3$ mit $ClNH_2$

Monochloramin in ätherischer Lösung wurde nach Marckwald und Wille (20) hergestellt.

100 ml einer 1m NaOCl-Lösung werden mit klein gestoßenem Eis versetzt und 100 ml einer 1m NH_3-Lösung auf einmal zugefügt. Die Lösung wird bei 40° C Badtemperatur und 15 Torr in eine mit Eis/Kochsalz gekühlte Vorlage destilliert bis ≈ 30 ml wässeriges $ClNH_2$ übergegangen sind. Das eiskalte Destillat wird zweimal mit 40 ml Diäthyläther ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte mit $CaCl_2$ geschüttelt und filtriert. Nachfolgend wird mit $CaCl_2$ bei 0° C eine Stunde getrocknet. So bereitete ätherische

$ClNH_2$-Lösungen verdünnten wir mit absolutem Äther auf 0.5 l und verwahrten sie in einem Vorratsgefäß mit eingeschliffener Bürette.

Zur Umsetzung von $ClNH_2$ mit $(NSOCl)_3$ wurde ≈ 1 mMol Sulfanurchlorid in einen Schliffkolben eingewogen und in 30 ml absol. Äther gelöst. Die Lösungen wurden mit 30 bzw. 60 ml ätherischer $ClNH_2$-Lösung versetzt und verschlossen 15 min bei Raumtemperatur aufbewahrt. Es wurde während dieser Zeit keine Reaktion beobachtet. Nachfolgend wurden die Oxydations- bzw. Reduktionsäquivalente wie früher (6) bestimmt:

Die Lösungen wurden mit einer Aufschlämmung von KJ und $NaHCO_3$ in 100 ml CH_3OH von 0° C vereinigt; das ausgeschiedene Jod sofort mit 0.1n $S_2O_3^=$ auf farblos titriert. Anschließend wurde mit 200 ml H_2O verdünnt, kurze Zeit geschüttelt und vom Äther im Scheidetrichter abgetrennt.

In der wäßrigen Phase wurden durch Zugabe von 30 ml 0.1n Jod und Titration des Überschusses mit 0.1n $S_2O_3^=$ die Reduktionsäquivalente bestimmt.

Um den Gehalt der ätherischen $ClNH_2$-Lösung zu bestimmen, wurden 30 ml der $ClNH_2$-Lösung zur Aufschlämmung von $NaHCO_3$ und KJ in 100 ml CH_3OH gegeben und das ausgeschiedene Jod mit 0.1n $S_2O_3^=$ titriert.

Titerstellung:

30 ml $ClNH_2$/Äther verbrauchten 23.68 und 23.02 ml 0.1n $S_2O_3^=$, das entspricht einem Mittelwert von 60.1 mg (1.17 mMol) $ClNH_2$ in 30 ml Lösung.

$(NSOCl)_3$ g (Oxydations- u. Reduktionsäq.)	$ClNH_2$/Äther ml (Oxydationsäq.)	Ber. Gesamt-Oxydationsäq.	0.1n $S_2O_3^=$ ml
0.2495 (1.705)	60 (4.670)	6.375	63.00
0.2762 (1.888)	60 (4.670)	6.558	65.18

Titerstellung:

30 ml $ClNH_2$/Äther verbrauchten 22.35, 22.80 und 21.80 ml 0.1n $S_2O_3^=$, das entspricht einem Mittelwert von 57.5 mg (1.11 mMol) $ClNH_2$ in 30 ml Lösung.

$(NSOCl)_3$ g (Oxydations- u. Reduktionsäq.)	$ClNH_2$/Äther ml (Oxydationsäq.)	Ber. Gesamt-Oxydationsäq.	0.1n $S_2O_3^=$ ml	0.1n Jod ml
0.2216 (1.515)	30 (2.232)	3.747	38.70	15.07
0.2555 (1.747)	30 (2.232)	3.979	41.45	16.45

5) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit Anilin in wasserfreiem Äther

Lösungen von 300 mg ($\approx$ 1 mMol) Sulfanurchlorid in 100 ml trockenem Äther färben sich sofort nach Zugabe von 1 ml ($\approx$ 11 mMol) Anilin gelb und scheiden nach 5 - 10 s je mMol $(NSOCl)_3$ 1 mMol farbloses Aniliniumchlorid (Smp. 196° C) aus. Der Niederschlag ist nach spätestens 15 min vollständig. Extrahiert man das gelbe, ätherische Filtrat mit verdünnter Lauge, so findet man je mMol $(NSOCl)_3$ im wäßrigen Extrakt 1 mMol $SO_3^=$ und $\approx$ 1 mMol $(H_2NSO_2)_2N^-$ neben wenig $H_2N.SO_3^-$ ( ). Wir wiederholten diese Versuche.

Aus den gelben, ätherischen Reaktionslösungen wurde Aniliniumchlorid im G4-Glasfiltertiegel abgetrennt, mit wasserfreiem Äther gewaschen und nach 15 min Trocknen bei 60° C gewogen.

Das gelbe Filtrat wurde mit 50 ml 0.1n NaOH ausgeschüttelt und mit wenigen ml H_2O nachgewaschen. Die vereinigten wäßrigen Extrakte wurden mit 10 ml 3 proz. neutralem H_2O_2 versetzt, dann mit 0.1n SO_4H_2 auf Farblos titriert.

Schließlich wurden zur Cl^--Bestimmung 30 ml 0.1n $AgNO_3$ zugegeben, filtriert und der Ag^+-Überschuß mit 0.1n SCN^- zurücktitriert.

$(NSOCl)_3$ mg	220.3	295.6	285.1	449.4
(mMol)	(0.753)	(1.010)	(0.974)	(1.536)
Anilinium-chlorid mg	110.2	140.4	137.7	213.0
(mMol)	(0.85)	(1.08)	(1.06)	(1.64)
Anilinium-chlorid/$(NSOCl)_3$	1.13	1.07	1.09	1.07
Verbrauch an 0.1n NaOH ml	30.50	40.70	38.20	60.90
($\triangleq H^+/(NSOCl)_3$)	(4.05)	(4.03)	(3.92)	(3.97)
Verbrauch an 0.1n Ag^+ ml	7.97	10.55	9.82	15.30
($\triangleq Cl^-/(NSOCl)_3$)	(1.06)	(1.04)	(1.01)	(1.00)

6) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit wasserfreiem n-Butylamin bei Raumtemperatur

Lösungen von etwa 300 mg ($\approx$ 1 mMol) $(NSOCl)_3$ in 100 ml trockenem Petroläther oder absolutem Äther scheiden mit 1 - 2 ml n-Butylamin nach wenigen Augenblicken ein farbloses, feines Kristallisat aus, das nach Filtrieren an der Luft sofort salbenartig wird. Löst man das ölige Produkt in H_2O und wenig CH_3OH und säuert an, so entsteht am Geruch erkenntlich, SO_2. Das farblose, organische Filtrat wirkt gegenüber SO_4H_2-saurer KJ-Lösung oxydierend.

Zur Bestimmung dieser Oxydations- und Reduktionswirkung lösten wir Sulfanurchlorid in Petroläther bei Raumtemperatur, versetzten mit 1 ml Butylamin und filtrierten von den entstandenen Niederschlägen nach 1 - 180 min Reaktionszeit.

Die Niederschläge wurden im G3-Glasfiltertiegel filtriert, in $\approx$50 ml H_2O und 10 ml CH_3OH gelöst, 20 ml 0.1n Jod zugegeben, mit 2n SO_4H_2 angesäuert, und der Jodüberschuß mit 0.1n $S_2O_3^=$ gegen Stärke zurücktitriert.

Die Petroläther-Phase wurde mit SO_4H_2-saurer KJ-Lösung versetzt, kurz geschüttelt und mit 0.1n $S_2O_3^=$ das ausgeschiedene Jod gegen Stärke titriert.

$(NSOCl)_3$ mg (mMol)	Reakt.-Zeit min	H_2O-Phase: 0.1n Jod ml (Redukt.äq./$(NSOCl)_3$)	Org.Phase: 0.1n $S_2O_3^=$ ml (Oxydat.äq./$(NSOCl)_3$)
223.7 (0.765)	≤ 1	6.66 (0.87)	6.60 (0.86)
475.2 (1.624)	≤ 1	15.18 (0.93)	14.98 (0.92)
185.8 (0.635)	2	5.20 (0.82)	5.13 (0.81)
186.8 (0.638)	10	5.23 (0.82)	5.38 (0.84)
198.4 (0.678)	50	4.98 (0.73)	4.90 (0.72)
193.3 (0.661)	180	4.30 (0.65)	4.20 (0.64)

Das in nicht stöchiometrischer Menge entstandene SO_2 zeigt, daß die Reaktion nicht einheitlich verläuft. Die auffallende Hygroskopizität des zuerst entstehenden Niederschlages läßt gegen H_2O instabile Reaktionsprodukte vermuten. Wir ließen deshalb auf die Umsetzung mit wasserfreiem Butylamin eine Hydrolyse der Reaktionsprodukte folgen.

0.627 g ($\approx$ 2.1 mMol) $(NSOCl)_3$ wurden bei 0° C in 60 ml trockenem Äther gelöst und mit 3 ml ($\approx$ 30 mMol) Butylamin versetzt. Nach 15 min wurde ein Gemisch von 13 ml 1n-KOH und 10 ml CH_3OH zugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur und $\approx$ 20 Torr von Äther und Methanol befreit

und mit H_2O auf 50 ml aufgefüllt. Die Dünnschicht-Chromatographie dieser Lösung zeigt, daß Butylsulfaminat, Sulfamid und Sulfat entstanden waren. Daneben treten jedoch im Lösungsmittel III zwei Flecke zwischen dem Startpunkt und Substanz 5b auf, von denen der erste, wie später gezeigt wird, (s.S. 66), wahrscheinlich aus Butylsulfaminat, der zweite jedoch aus einer unbekannten Verbindung entsteht. Außerdem ist im Lösungsmittel III Streifenbildung bis zur Lösungsmittelfront zu beobachten.

Bild 9

Lösungsmittel II
Aufgetragen 4 µl A
Sbst. 1, 4a

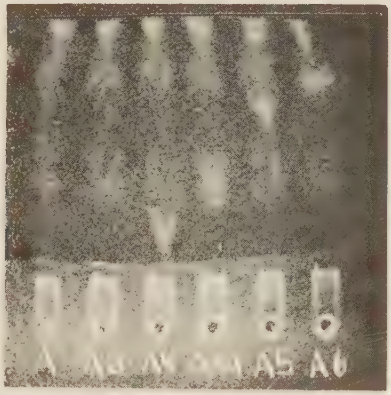
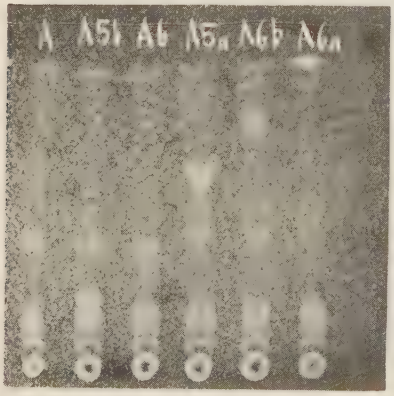


Bild 10

Lösungsmittel III
Aufgetragen 4 µl A
Sbst. 6



Da die Hydrolyse in der Kälte nicht zu deuten war, schlossen wir an die Umsetzung von Sulfanurchlorid mit wasserfreiem Butylamin eine Hydrolyse bei Siedehitze an.

Eine Lösung von 0.461 g ($\approx$ 1.6 mMol) $(NSOCl)_3$ in 100 ml trockenem Petroläther wurde bei Raumtemperatur mit 1.5 ml ($\approx$ 15 mMol) Butylamin versetzt. Nach 10 min wurde vom entstandenen Niederschlag filtriert. Im Petroläther-Filtrat wurde wie oben beschrieben die Oxydationswirkung bestimmt.

Verbrauch an 0.1n $S_2O_3^=$: 12.30 ml $\hat{=}$ 0.78 Oxydationsäquivalente/$(NSOCl)_3$.

Der filtrierte Niederschlag wurde mit 15 ml H_2O und 5 ml $H_2N{\cdot}C_4H_9$ aufgenommen, 3 min zum Sieden erhitzt, auf 0° C abgekühlt und mit Eisessig eben angesäuert. Es kristallisierte eine farblose, schuppige Substanz, die im G3-Glasfiltertiegel gesammelt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Bei 80° C getrocknet, erwies sie sich nach spätestens 1 h als Gewichts-konstant. 0.2185 g (1.05 mMol) sym. Dibutylsulfamid $\hat{=}$ 0.67 $(C_4H_9NH)_2SO_2/(NSOCl)_3$, Smp. 128 - 129° C.

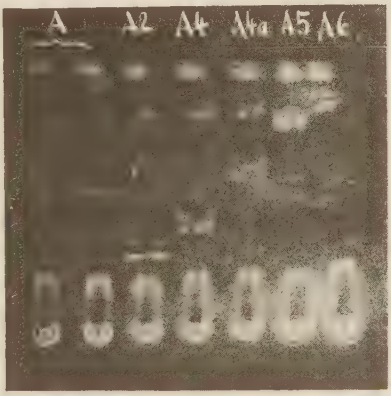
Das wäßrige Filtrat (30 ml) wurde mit 0.5 g KOH versetzt und chromatographiert (Bild 11 und 12).

Bei ersten Versuchen zur quantitativen Bestimmung der Hydrolysenprodukte mußten wir feststellen, daß der hygroskopische Niederschlag, der beim Vereinigen von Butylamin mit einer Lösung von Sulfanurchlorid in Petroläther entsteht, nur $\approx$ 80 % vom Gesamt-Schwefel enthält. Wir führten deshalb die Versuche in folgender Weise durch:

2 mMol $(NSOCl)_3$ wurden in 100 ml trockenem Petroläther gelöst und bei Raumtemperatur mit 2 ml ($\approx$ 20 mMol) Butylamin versetzt. Nach 10 min wurde das Reaktionsgemisch mit Aceton/Trockeneis gekühlt, 40 ml eines variierenden Gemisches von Butylamin und Wasser zugegeben und kräftig geschüttelt. Dabei bildet sich im Petroläther eine grobkristalline feste Phase, die sich gut absetzt. Nun wird das Reaktionsgefäß wenige Minuten in Wasser von Raumtemperatur eingestellt, wodurch das Kristallisat schmilzt und eine vom Petroläther scharf getrennte flüssige Phase bildet. Dieses Zwei-Phasen-System wird ohne zu Schütteln wiederum mit

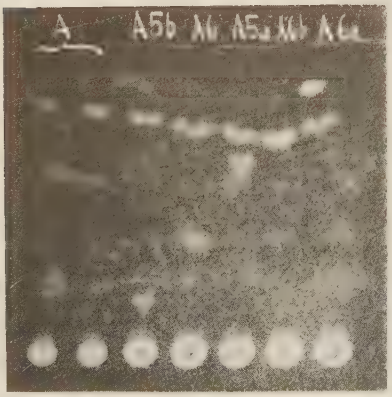
Aceton/Trockeneis gekühlt, wobei die wäßrige Phase in einem Stück einfriert; der Petroläther kann nachfolgend ohne Mühe dekantiert werden und enthält keinen S in irgendwelcher Bindung mehr. In ihm wurde, wie vorher beschrieben, die Oxydationswirkung bestimmt.

Bild 11



Lösungsmittel II
Aufgetragen 4 µl A
Sbst. 1 und 5, wenig
4, 4a und 6

Bild 12



Lösungsmittel III
Aufgetragen 4 µl A
Sbst. 6b, wenig 6 und 6a

Bestimmung von $(C_4H_9NH)_2SO_2$

Die gefrorene wäßrige Phase wurde zum Schmelzen gebracht und 3 min zum Sieden erhitzt. Nachfolgend wird auf 0° C gekühlt, wobei $(C_4H_9NH)_2SO_2$ auskristallisiert, mit Eisessig eben angesäuert und zur Oxydation von SO_2 wenige ml 3 proz. H_2O_2 zugegeben. $(C_4H_9NH)_2SO_2$ wurde 1 h bei 80° C getrocknet und nach dem Erkalten über $CaCl_2$ gewogen.

Löslichkeitsbestimmungen von $(C_4H_9NH)_2SO_2$ in reinem Wasser erlaubten, die Vollständigkeit dieser Abtrennung zu schätzen. Reines, zweimal aus Wasser umkristallisiertes sym. Dibutylsulfamid (Smp. 129° C) wurde mit 500 ml H_2O bei 24° C 3 h auf der Maschine geschüttelt. Die filtrierte Lösung wurde mit etwas $NaNO_2$ versetzt, mit HCl angesäuert, auf 100 ml eingeengt und die entstandene SO_4H_2 mit $BaCl_2$ gefällt. Es wurden 203.7 mg (0.87 mMol) $BaSO_4$ ausgewogen. Das entspricht einer Löslichkeit von 0.175 mMol (36.4 mg) $(C_4H_9NH)_2SO_2$ in 100 ml H_2O bei 24° C. Eine zweite Probe wurde nach dem Schütteln bei Raumtemperatur unter Rühren 70 min mit Eiswasser gekühlt. Aus der filtrierten Lösung wurden nach entsprechender Aufarbeitung 96.8 mg (0.415 mMol) $BaSO_4$ gewonnen. Das entspricht einer Löslichkeit von 0.083 mMol (17.3 mg) $(C_4H_9NH)_2SO_2$ in 100 ml H_2O bei 0° C.

Bestimmung von $H_2N{\cdot}SO_2NH{\cdot}C_4H_9$

Zur Isolierung von $C_4H_9NH{\cdot}SO_2{\cdot}NH_2$ aus den Hydrolysaten nach der Abtrennung von Dibutylsulfamid schien eine Extraktion der Lösung mit Äther im Flüssigkeitsextraktor vorteilhaft. Es wurden zwei Blindversuche ausgeführt.

Monobutylsulfamid (Smp. 52° C) wurde in 80 ml H_2O gelöst und mit wenig Ammoniak-Wasser versetzt. Eine Probe wurde 60, eine zweite 90 min mit Äther extrahiert. Die Extrakte wurden auf 0° C gekühlt; dabei schied sich eine geringe Menge Wasser ab, von der mittels Filtrieren durch ein Äther-feuchtes Filter getrennt wurde. Die klaren ätherischen Lösungen wurden bei Raumtemperatur und 20 Torr völlig eingeengt und im Rückstand sowohl, wie auch in den extrahierten wäßrigen Lösungen nach Verkochen mit Nitrit und Säure $SO_4^=$ als $BaSO_4$ bestimmt.

$C_4H_9NH \cdot SO_2 \cdot NH_2$ mg (mMol)	Extrakt.-Zeit	wäß.Phase: $BaSO_4$ mg (mMol)	äth.Phase: $BaSO_4$ mg (mMol)
294.5 (1.94)	60	27 (0.12)	424.7 (1.82)
296.6 (1.95)	90	8 (0.03)	450.0 (1.93)

Es zeigte sich allerdings, daß mit einer solchen Extraktion aus unseren Hydrolysaten neben Mono- und Dibutylsulfamid oft auch beträchtliche Mengen anderer Stoffe extrahiert wurden, die aus den ätherischen Lösungen nicht mehr zu entfernen waren. Wir wendeten diese Methode deshalb nur ausnahmsweise an, um zu prüfen, wieviel Monobutylsulfamid unsere Hydrolysate höchstens enthielten.

Im allgemeinen versuchten wir Monobutylsulfamid zu bestimmen, indem wir nach Abtrennung von Dibutylsulfamid die ammoniakalischen Filtrate viermal mit je 50 ml Äther ausschüttelten. Die vereinigten ätherischen Extrakte wurden von mitgerissenem Wasser mittels Filtrieren durch ein ätherfeuchtes Filter befreit. Die klare Lösung wurde bei ≈ 20 Torr und Raumtemperatur eingedunstet. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, aus dem Monobutylsulfamid (Smp. 52° C) nur mit beträchtlichen Verlusten zu isolieren war. Wir nahmen deshalb den Rückstand mit 15 ml Methanol auf, prüften chromatographisch, ob ausschließlich Mono- und restliches Dibutylsulfamid vorhanden waren, und bestimmten den Gesamt-S nach Verkochen mit Nitrit und Säure als $BaSO_4$.

Es wurde auch hier die Verläßlichkeit der Methode geprüft.

0.2249 g (1.48 mMol) und 0.2043 g (1.34 mMol) Monobutylsulfamid (Smp. 52° C) wurden in je 100 ml H_2O gelöst, wenig Ammoniak-Wasser zugegeben und viermal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die oben beschriebene Aufarbeitung lieferte aus den extrahierten wäßrigen Phasen 0.1304 g (0.56 mMol) und 0.1175 g (0.50 mMol) $BaSO_4$, aus dem Rückstand der ätherischen Phasen 0.2181 g (0.93 mMol) und 0.2007 g (0.86 mMol) $BaSO_4$. Es waren also 63 und 64 % von dem in Wasser gelösten Monobutylsulfamid extrahiert worden.

Diese Methode ist wenig befriedigend. Sie erlaubt anzugeben, wieviel Monobutylsulfamid unsere Hydrolysate mindestens enthielten; der tatsächliche Gehalt an $C_4H_9NH \cdot SO_2 \cdot NH_2$ muß um etwa die Hälfte größer als der gefundene Wert angenommen werden.

Bestimmung von $SO_4^=$ und Rest-Schwefel (als Hauptmenge Imidodisulfamid, weniger Sulfamid, Sulfaminat, Butylsulfaminat und restliches Monobutylsulfamid)

$SO_4^=$ wurden in den von Dibutylsulfamid ganz, von Monobutylsulfamid weitgehend befreiten Lösungen nach Ansäuern mit 2n HCl als $BaSO_4$(I) bei Raumtemperatur bestimmt. Im Filtrat wurde mit NO_2^- in der Hitze $BaSO_4$(II) gefällt.

$(NSOCl)_3$ mg	520.2	707.2	639.7	655.7	732.3
(mMol)	(1.78)	(2.42)	(2.19)	(2.24)	(2.50)
Petroläther:					
ml 0.1n $S_2O_3^=$	10.00	29.37	18.05	18.50	27.90
(≙Ox.äq./$(NSOCl)_3$)	(0.56)	(1.22)	(0.83)	(0.83)	(1.11)
Hydrolysengemisch					
ml Butylamin/ml H_2O	5/35	10/30	13/27	20/20	10/30
$(C_4H_9NH)_2SO_2$ mg	60.3	302.2	282.3	363.0	307.3
Smp., Analyse-Nr.	126-127°	127°,1	127.5°,2	127-128°	128-129°
($(C_4H_9NH)_2SO_2$/$(NSOCl)_3$)	(0.16)	(0.60)	(0.62)	(0.78)	(0.59)
$C_4H_9NH \cdot SO_2 \cdot NH_2$ ≙mg $BaSO_4$	224.5	164.6	148.7	131.4	303.0
Bild	13	14	15	16	17
($C_4H_9NHSO_2 \cdot NH_2$/$(NSOCl)_3$)	(0.54)	(0.29)	(0.29)	(0.25)	(0.52)
$BaSO_4$(I) mg	304.0	440.9	263.5	260.5	405.7
($SO_4^=$/$(NSOCl)_3$)	(0.73)	(0.78)	(0.52)	(0.50)	(0.69)
$BaSO_4$(II) mg	623.7	688.6	767.8	732.5	628.1
(Rest-S/$(NSOCl)_3$)	(1.50)	(1.22)	(1.50)	(1.40)	(1.08)

Während bei den ersten vier Analysengängen der Tabelle Monobutylsulfamid nach Abtrennung von Dibutylsulfamid mit Äther ausgeschüttelt wurde, wurden bei der letzten Analyse Mono- und Dibutylsulfamid zusammen aus dem Hydrolysat durch Extraktion (120 min) mit Äther abgetrennt. Der gekühlte ätherische Extrakt wurde durch ein ätherfeuchtes Filter filtriert und bei Raumtemperatur und 20 Torr eingeengt. Das Chromatogramm ergab neben Mono- und Dibutylsulfamid weitere Substanzen. Zur Isolierung von Dibutylsulfamid wurde mit 100 ml H_2O aufgenommen, gekühlt und filtriert. Im Filtrat wurde mit NO_2^- in der Hitze der Gesamt-Schwefel bestimmt.

13

14

15

Bilder

16

17

Lösungsmittel III
Aufgetragen je 3 µl A

Analyse Nr. 1	3.101 mg	Sbst.:	0.361 ml N_2 (23° C, 737 Torr)
		Gef.	N 13.0
" " 2	4.971 "	Sbst.:	8.388 mg CO_2, 4.362 mg H_2O
		Gef.	C 46.1 H 9.8
$(C_4H_9NH)_2SO_2$		Ber.	" 46.1 " 9.7 N 13.4
(208.3)			

7) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit Butylamin in Diäthyläther bei Siedetemperat

Löst man 850 mg ($\approx$ 2.9 mMol) Sulfanurchlorid in 40 ml Äther und versetzt mit wasserfreiem Butylamin, so tritt anfangs ein Niederschlag auf, der sich im Überschuß von Butylamin löst. Gleichzeitig erwärmt sich das Reaktionsgemisch. Entfernt man den Äther bei Raumtemperatur und 20 Torr, erhitzt die zurückbleibende Lösung 1 h auf eine Temperatur von 60° C und destilliert das überschüssige Butylamin bei 20 Torr und Raumtemperatur in eine mit Eis/Kochsalz gekühlte Vorlage, so bleibt ein gelbliches Öl zurück.

Das destillierte Butylamin wird in H_2O eingetragen und mit SO_4H_2 angesäuert. Mit Dinitro-phenylhydrazin erhält man daraus das Dinitrophenylhydrazon von Butyraldehyd, das aus Methanol umkristallisiert bei 122° C (Lit. 122° C) schmilzt. Aus 910 mg (3.1 mMol) und 837 mg (2.9 mMol) Sulfanurchlorid wurden so 135 mg (0.5 mMol) und 163 mg (0.6 mMol) D.N.P. vom Butyraldehyd erhalten.

4.402 mg Sbst.:	7.626 mg CO_2, 1.916 mg H_2O	
3.326 " " :	0.657 ml N_2 (23° C, 732 Torr)	
$C_{10}H_{12}N_4O_4$ Ber.	C 47.6	H 4.8 N 22.2
(252.2) Gef.	" 47.3	" 4.9 " 21.9

Das nach dem Destillieren von Butylamin zurückbleibende gelbliche Öl löst sich in trockenem CCl_4. Bei der Schmelztemperatur von CCl_4 (-23° C) kristallisiert aus der Lösung Butylammoniumchlorid, das frei von S in irgendeiner Bindung ist.

Versetzt man das Öl mit Wasser, so löst es sich teilweise; säuert man mit verdünnter HCl eben an und erhitzt zum Sieden, so erstarrt es nach wenigen Minuten; es scheidet sich sym. Dibutylsulfamid ab.

Aus 849 mg (2.90 mMol) $(NSOCl)_3$ wurden so 924.8 mg (4.44 mMol) $(C_4H_9NH)_2SO_2$ gewonnen, das nach Umkristallisieren aus Wasser bei 128 - 129° C schmolz.

Die Reaktion von Sulfanurchlorid mit Butylamin führt bei Temperaturen $>$ 60° C mehr und mehr zu dunkel gefärbten Reaktionsprodukten, aus denen beim Erhitzen mit verdünnter HCl H_2S (am Geruch erkenntlich, mit Bleiacetat-Papier nachgewiesen) entweicht.
Diese tiefergreifende Zersetzung, wobei die Oxydationszahl des im $(NSOCl)_3$ vorhandenen Schwefels verändert wird, läßt sich vermeiden, wenn die Reaktion bei der Siedetemperatur von Diäthyläther durchgeführt wird.

0.629 g (2.15 mMol) $(NSOCl)_3$ wurden in 100 ml Äther gelöst, mit 5 ml ($\approx$ 51 mMol) Butylamin versetzt und 100 min unter Rückfluß-Kühlung zum Sieden erhitzt. Der Ausgang der Apparatur war mit zwei 1 m langen Rohren mit NaOH und Na-Draht vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Nachfolgend wurden mit Hilfe eines Magnetrührers bei Raumtemperatur und 20 Torr Äther und Butylamin abgezogen; es hinterblieb ein farbloses Öl. Es wurde mit 37 ml H_2O und 2.9 ml ($\approx$ 51 mMol) Eisessig 20 min zum Sieden erhitzt. Die Lösung zeigte einen P_H-Wert von $\approx$ 5; beim Kühlen auf 0° C kristallisierten 412 mg (1.98 mMol) farbloses $(C_4H_9NH)_2SO_2$, Smp. 128° C $\hat{=}$ 0.92 Dibutylsulfamid je Sulfanurchlorid.
Zur Chromatographie wurden im Filtrat 4.5 g KOH bis zur alkalischen Reaktion gelöst.

Im Lösungsmittel I zeigen sich neben zwei in geringer Menge vorhandenen unbekannten Substanzen zwei weitere Flecken unmittelbar hinter der Lösungsmittelfront. Im Lösungsmittel III tritt neben 6b eine Substanz als Hauptmenge zwischen dem Startpunkt und 5b auf. Sie ist unbekannt und dürfte im Lösungsmittel I und II einen der beiden Flecken hinter den Laufmittelfronten verursachen.

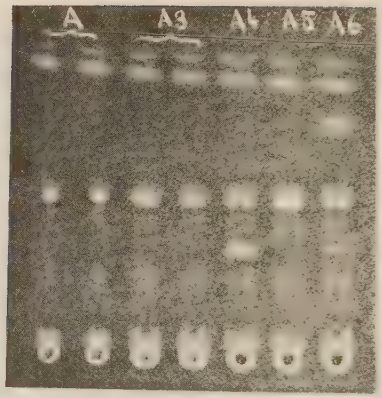


Bild 18

Lösungsmittel I
Aufgetragen je 3 µl A
Sbst. 3

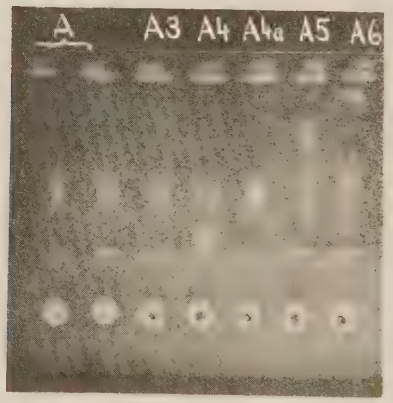


Bild 19

Lösungsmittel II
Aufgetragen je 3 µl A
Sbst. 1, 4a

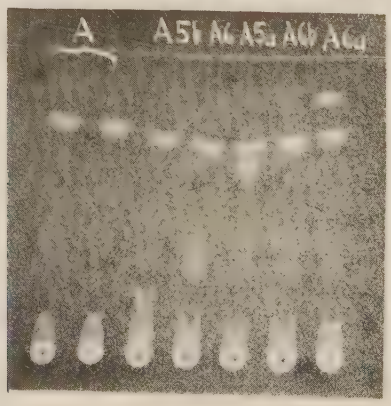


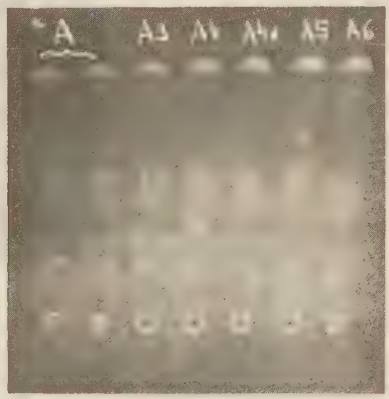
Bild 20

Lösungsmittel III
Aufgetragen je 3 µl A
Sbst. 6b

Besser deutbar verläuft die Reaktion von Sulfanurchlorid mit Butylamin bei 35° C, wenn man die Reaktionsprodukte mit einem Propanol-Wasser-Gemisch hydrolisiert.

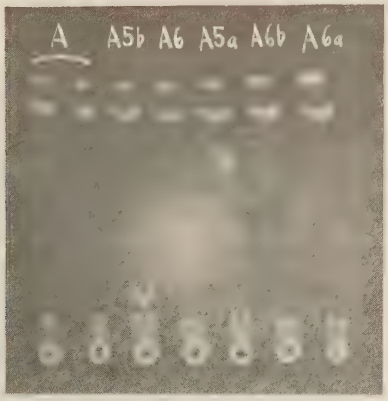
0.720 g (2.46 mMol) $(NSOCl)_3$ wurden wie oben beschrieben in Äther gelöst und mit Butylamin bei 35° C umgesetzt. Der ölige Reaktionsrückstand wurde mit 20 ml H_2O und 10 ml $n\text{-}C_3H_7OH$ aufgenommen und 20 min zum Sieden erhitzt. Zur Chromatographie wurden 1.5 g KOH im Hydrolysat gelöst.

Bild 21



Lösungsmittel II
Aufgetragen je 2.5 µl A
Sbst. 1, 4a

Bild 22

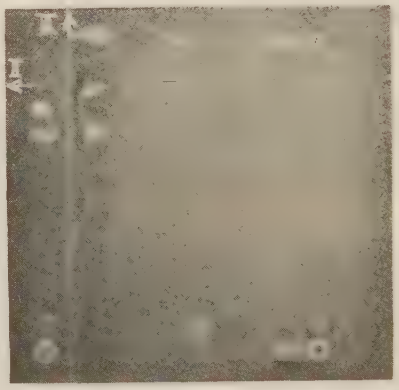


Lösungsmittel III
Aufgetragen je 2.5 µl A
Sbst. 6b, 6a

Im Lösungsmittel III tritt eine Substanz zwischen dem Startpunkt und 5b auf. Zweidimensionale Entwicklung mit dem Lösungsmittel III dann II zeigt, daß nur die Substanzen 1, 4a, 6b, 6a im Hydrolysat vorhanden sind (Bild 23).

Bild 23

Lösungsmittel III/II
Aufgetragen 4 µl A
Sbst. 1, 4a, 6b, 6a



Beim Versuch, diese Hydrolysenprodukte wie unter 6. (s.S. 58) beschrieben quantitativ zu erfassen, stellten wir fest, daß ein geringer Teil vom Gesamt-Schwefel beim Destillieren von Äther und Butylamin bei 20 Torr nach der Reaktion flüchtig ging. Wir fingen deshalb das Destillat in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage auf, gaben 10 ml H_2O hinzu und schüttelten zur Hydrolyse 100 min auf der Maschine. Es zeigte sich, daß die ätherische Schicht frei von S in irgendeiner Oxydationsstufe war, die wäßrige Phase nur $SO_4^=$ enthielt (Bild 24). Es wurde als $BaSO_4$(I) gefällt und ausgewogen.

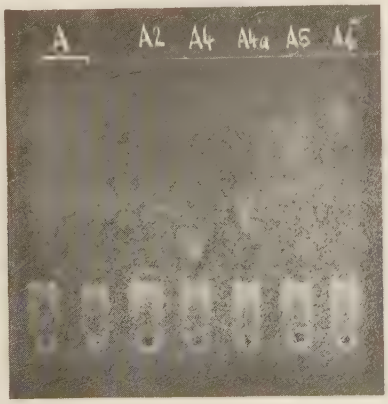
$(NSOCl)_3$ mg	710.3	731.6
(mMol)	(2.43)	(2.50)
$(C_4H_9NH)_2SO_2$ mg	539.2	525.1
Smp., Analysen-Nr.	128-129°, 1	128-129°
$((C_4H_9NH)_2SO_2/(NSOCl)_3)$	(1.07)	(1.01)
$C_4H_9NH \cdot SO_2 \cdot NH_2 \hat{=}$ mg $BaSO_4$	239.3	217.7
Bild	25	26
$(C_4H_9NH \cdot SO_2 \cdot NH_2/(NSOCl)_3)$	(0.42)	(0.37)
$BaSO_4$(I) mg (äther. Destillat)	42.3	48.2
$(SO_4^{=}/(NSOCl)_3)$	(0.07)	(0.08)
$BaSO_4$(I) mg (Hydrolysat)	122.4	165.1
$(SO_4^{=}/(NSOCl)_3)$	(0.22)	(0.28)
$BaSO_4$(II) mg	593.8	591.2
(Rest-S/$(NSOCl)_3$)	(1.05)	(1.01)

Analysen-Nr. 1 5.091 mg Sbst.: 8.670 mg CO_2, 4.436 mg H_2O

$(C_4H_9NH)_2SO_2$ Ber. C 46.1 H 9.7

(208.3) Gef. " 46.5 " 9.8

Bild 24

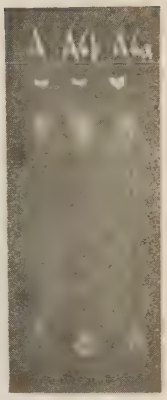


Lösungsmittel II
Aufgetragen 3 µl A
Sbst. 1

Bilder

25

26



Lösungsmittel III
Aufgetragen 3 µl A

8) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit 98 proz. n-Butylamin bei Siedehitze

Gibt man zu 100 ml einer ätherischen Lösung von 300 mg (≈ 1mMol) Sulfanurchlorid ein Gemisch von 10 ml Butylamin und 0.2 ml H_2O, so erwärmt sich der Äther zum Sieden. Destilliert man ihn ab, hält die verbleibende Lösung 1 h unter Rückfluß-Kühlung am Sieden und versetzt mit ≈ 150 ml H_2O, so fällt bei 0° C ein farbloses Kristallisat, das dem Schmelzpunkt nach (129° C) sym. Dibutylsulfamid darstellt. Das Filtrat gibt mit Ba^{+2} in der Kälte $BaSO_4$, wesentlich mehr jedoch in der Hitze mit NO_2^- und HCl.

$(NSOCl)_3$ mg (mMol)	$(C_4H_9NH)_2SO_2$ mg (mMol/$(NSOCl)_3$)	$BaSO_4$(I) mg (S_I/$(NSOCl)_3$)	$BaSO_4$(II) mg (S_{II}/$(NSOCl)_3$)
312.4 (1.07)	175.4 (0.79)	15.5 (0.06)	514.8 (2.07)
307.9 (1.05)	222.2 (1.01)	19.0 (0.08)	445.1 (1.81)

Zur qualitativen Analyse der Umsetzung wurde die Butylamin-Lösung eines Reaktionsgemisches, das aus 481 mg (1.64 mMol) Sulfanurchlorid erhalten worden war, mit einer Lösung von 1 g (18 mMol) KOH in 150 ml Äthanol/Äther 1 : 1 versetzt und 5 h bei -20° C gekühlt. Es fielen 834 mg eines farblosen Kristallisats, das in 20 ml H_2O gelöst, zur Dünnschicht-Chromatographie verwendet wurde.

Das Äthanol/Äther-Filtrat wurde bei 30° C und 20 Torr weitgehend eingeengt, mit 200 ml H_2O aufgenommen und auf 0° C gekühlt. Es wurden 307 mg (1.47 mMol) Dibutylsulfamid (Smp. 128° C) ≙ 0.90 $(C_4H_9NH)_2SO_2$/$(NSOCl)_3$ isoliert.

Bild 27

Lösungsmittel I
Aufgetragen 2.5 µl A
Sbst. 4, 6a

Bild 28

Lösungsmittel II
Aufgetragen 2.5 µl A
Sbst. 1, 4, 4a, 6a

Diesen Ergebnissen nach bestand die Möglichkeit, daß $H_2N{\cdot}SO_3^-$, $C_4H_9NH{\cdot}SO_3^-$ und $(C_4H_9NH)_2SO_2$ im Molverhältnis 1 : 1 : 1 entstanden waren. Wir suchten dies nachzuprüfen.

Es mißlang, Butylsulfaminat als K- oder Butylammoniumsalz analysenrein, quantitativ zu isolieren. Wir verwendeten deshalb Di-cyclohexylamin (abgekürzt DCA) $(C_6H_{11})_2NH$ (Firma Schuchardt, München) als Basis, mit der Cl^- und $SO_4^=$ in organischen Lösungsmitteln wie Methanol oder Äther praktisch quantitativ abgeschieden werden.

Es zeigte sich, daß $C_4H_9NH{\cdot}SO_3^-$ als Di-cyclohexyl-ammoniumsalz aus Äther, ja sogar aus Petroläther in Gegenwart von wenig Butylamin nur unvollständig abzutrennen ist. Ein brauchbarer Analysengang war jedoch der folgende:

700 - 800 mg (2.4 - 2.7 mMol) $(NSOCl)_3$ werden mit 98 bzw. 99 proz. Butylamin bei Siedehitze und variierender Reaktionszeit umgesetzt. Die Lösung wird mit 20 ml DCA versetzt und mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Mit einem Föhn wird das Reaktionsgefäß auf $\approx 30^\circ$ C erwärmt; bei 15 Torr verflüchtigt sich das überschüssige Butylamin. Die in der Lösung vorhandenen Anionen kristallisieren als Di-cyclohexyl-ammoniumsalze zu einem zähen Kristallbrei. Nach 90 min werden nocheinmal 10 ml DCA zugegeben, und weitere 30 min bei 30° C und 15 Torr gerührt. Nun wird das Reaktionsgemisch mit 40 ml Petroläther verdünnt und über Nacht bei -20° C aufbewahrt.

Der gut zu filtrierende Niederschlag wird im G3-Glasfiltertiegel gesammelt, mit Petroläther gewaschen, im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ getrocknet und gewogen.

Wäscht man das Kristallisat im Filtertiegel mit 50 - 70 ml heißem Acetonitril aus, so hinterbleibt $[(C_6H_{11})_2NH_2]Cl$, das nach dem Trocknen bei 15 Torr gewogen wird.

Aus $H_3C{\cdot}CN$ kristallisiert bei -20° C farbloses $[(C_6H_{11})_2NH_2]O_3SNHC_4H_9$ die Ausbeute wird durch Einengen der Mutterlauge um ≈ 5 % der Hauptmenge vermehrt. Das Salz wird zur Identifizierung nach dem Trocknen bei 15 Torr und 20° C analysiert; der Smp. liegt etwas unter dem, der für die mehrmals aus Acetonitril umkristallisierte Verbindung zu 161 - 162° C gefunden wurde.

Die filtrierte Mutterlauge wird nunmehr mit dem Petroläther-Filtrat

vereinigt; bei 15 Torr und 30 - 40° C werden die flüchtigen Lösungsmittel verjagt. Der ölige Rückstand wird mit 100 ml H_2O versetzt, DCA mit Eisessig in Lösung gebracht, das Gemisch mit wenig Aktivkohle versetzt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Bei 0° C kristallisiert farbloses sym. Dibutylsulfamid, das nach dem Trocknen gewogen und analysiert wird.

Die ersten drei Versuche wurden mit 98 proz., der letzte mit 99 proz. Butylamin ausgeführt; folgende Analysen wurden ermittelt:

$(NSOCl)_3$ mg	792.7	785.5	720.2	814.8
(mMol)	(2.71)	(2.68)	(2.46)	(2.78)
Reaktionszeit min	30	60	90	60
g DCA-Salzgemisch	3.486	3.461	3.330	3.357
$[(C_6H_{11})_2NH_2]Cl$ g	1.753	1.770	1.590	1.803
Analysen-Nr.	1	2	3	4
($\triangleq Cl^-/(NSOCl)_3$)	(2.97)	(3.03)	(2.97)	(2.97)
$[(C_6H_{11})_2NH_2]O_3S\cdot NHC_4H_9$ g	1.298	1.408	1.245	1.196
Smp., Analysen-Nr.	157°,5	158-159°,6	157°,7	157°,8
($\triangleq C_4H_9NH\cdot SO_3^-/(NSOCl)_3$)	(1.43)	(1.57)	(1.51)	(1.28)
$(C_4H_9NH)_2SO_2$ g	0.517	0.497	0.527	0.707
Smp., Analysen-Nr.	128-129°,9	127-128°,10	128°,11	127-129°,1
($\triangleq(C_4H_9NH)_2SO_2/(NSOCl)_3$)	(0.92)	(0.89)	(1.03)	(1.22)

Analyse-Nr. 1 409.4 mg Sbst.: 19.12 ml 0.1n SO_4H_2
Gef. N 6.5

" " 2 484.5 " Sbst.: 21.86 ml 0.1n SO_4H_2
4.125 " " : 10.004 mg CO_2, 4.176 mg H_2O
Gef. C 66.2 H 11.3 N 6.3

" " 3 457.1 " Sbst.: 21.39 ml 0.1n SO_4H_2
Gef. N 6.6

Analyse-Nr. 4	416.6 mg	Sbst.:	19.10 ml 0.1n SO_4H_2
		Gef.	N 6.4
$[(C_6H_{11})_2NH_2]Cl$ (217.8)		Ber.	C 66.2 H 11.1 N 6.4
Analyse-Nr. 5	242.2 mg	Sbst.:	14.15 ml 0.1n SO_4H_2
	4.770 "	" :	10.092 mg CO_2, 4.433 mg H_2O
		Gef.	C 57.7 H 10.4 N 8.2
" " 6	258.2 "	Sbst.:	15.51 ml 0.1n H^+
	4.492 "	" :	9.391 mg CO_2, 4.165 mg H_2O
		Gef.	C 57.1 H 10.4 N 8.4
" " 7	244.0 "	Sbst.:	14.52 ml 0.1n H^+
		Gef.	N 8.3
" " 8	282.4 "	Sbst.:	16.52 ml 0.1n SO_4H_2
		Gef.	N 8.2
$[(C_6H_{11})_2NH_2]O_3S\cdot NHC_4H_9$ (334.5)		Ber.	C 57.4 H 10.2 N 8.4
Analyse-Nr. 9	3.433 "	Sbst.:	0.394 ml N_2 (23° C, 746 Torr)
	4.023 "	" :	6.904 mg CO_2, 3.553 mg H_2O
		Gef.	C 46.8 H 9.9 N 13.0
" " 10	4.385 "	Sbst.:	7.475 mg CO_2, 3.857 mg H_2O
		Gef.	C 46.5 H 9.8
" " 11	4.332 "	Sbst.:	7.378 mg CO_2, 3.775 mg H_2O
		Gef.	C 46.5 H 9.8
" " 12	4.470 "	Sbst.:	7.504 mg CO_2, 3.756 mg H_2O
		Gef.	C 45.8 H 9.4
$(C_4H_9NH)_2SO_2$ (208.3)		Ber.	" 46.1 " 9.7 N 13.4

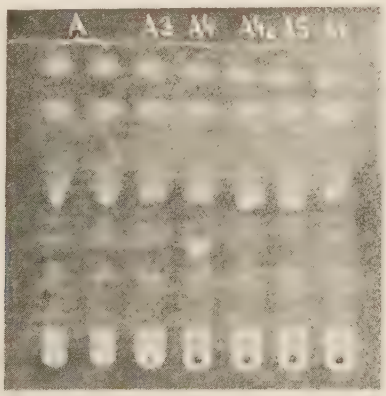
9) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit Anilin in der Kälte; Umsetzung des entstehenden Reaktions-Gemisches mit wasserfreiem Butylamin bei 0° C

Weiteren Aufschluß über die Reaktionsfähigkeit der Bindungen der einzelnen Schwefelatome im Sulfanurchlorid hofften wir dadurch zu erhalten, daß wir $(NSOCl)_3$ in ätherischer Lösung zunächst mit Anilin und nachfolgend mit trockenem n-Butylamin umsetzten. Schließlich wurden die Reaktionsprodukte bei Siedehitze hydrolysiert.

607.3 mg (2.07 mMol) $(NSOCl)_3$ wurden bei Raumtemperatur in 100 ml absolutem Äther gelöst und mit 1 ml ($\approx$ 11 mMol) Anilin versetzt. Nach 15 min wurde vom abgeschiedenen Aniliniumchlorid filtriert.
287.8 mg (2.22 mMol) $[C_6H_5NH_3]Cl \triangleq 1.07\ Cl^-/(NSOCl)_3$.

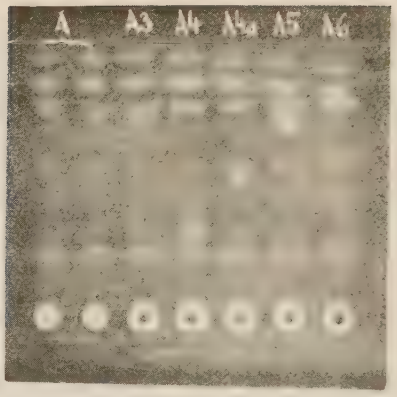
Das gelbe ätherische Filtrat wurde bei 0° C mit 3 ml ($\approx$ 32 mMol) Butylamin versetzt. Es tritt sofort ein farbloser Niederschlag auf. Mittels eines Magnetrührers wurde bei Raumtemperatur und 20 Torr ohne zusätzliche Heizung die Reaktionslösung völlig eingeengt; der Ausgang der Apparatur wurde durch zwei Röhren mit NaOH und Na-Draht vor Feuchtigkeit geschützt. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das mit 1.5 ml ($\approx$ 26 mMol) Eisessig und 28.5 ml H_2O 5 min bei Siedehitze hydrolysiert wurde. Das Hydrolysat zeigte einen p_H-Wert von 5 - 6.
Zur Chromatographie wurde es mit 1.8 g KOH versetzt.

Bild 29



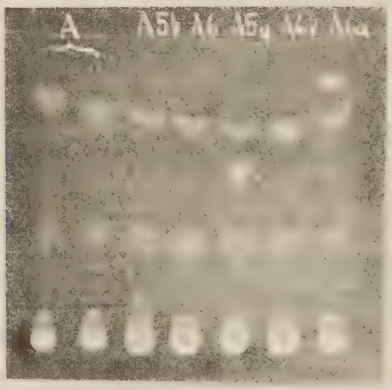
Lösungsmittel I
Aufgetragen 3 µl A
Sbst. 1, 3, 6, neb.
sehr wenig 4

Bild 30



Lösungsmittel II
Aufgetragen 2.5 µl A
Sbst. 5, 6, neben sehr
wenig 4 und 4a

Bild 31

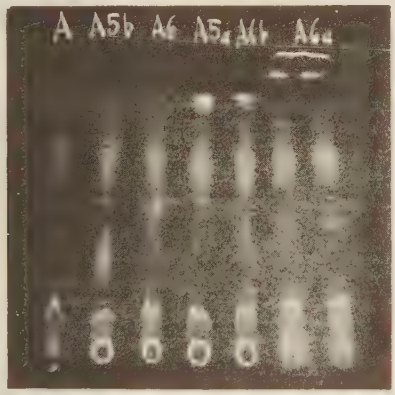


Lösungsmittel III
Aufgetragen 2.5 µl A
Sbst. 6 und 6b

Bild 29 zeigt in geringer Menge zwei nicht identifizierte Verbindungen; außerdem hinter der Lösungsmittelfront einen starken Fleck. Bild 30 läßt zwischen Substanz 6 und der Lösungsmittelfront deutlich zwei Verbindungen erkennen, von denen die eine im Bild 31 6b, die andere eine nicht zu identifizierende Substanz zwischen dem Startpunkt und 5b ist.

In einem zweiten Versuch wurde an die Umsetzung mit Anilin und Butylamin eine schwach alkalische Hydrolyse angeschlossen.
601.2 mg (2.05 mMol) $(NSOCl)_3$ in 100 ml Äther wurden mit 1 ml Anilin zur Reaktion gebracht.
289.8 mg (2.24 mMol) $[C_6H_5NH_3]Cl \triangleq 1.09\ Cl^-/(NSOCl)_3$.
Das ätherische Filtrat wurde mit 3 ml Butylamin versetzt und bei 20° C und 20 Torr zunächst bis auf 30 ml eingeengt. Es wurde eine Probe entnommen und sofort chromatographiert.

Bild 32



Lösungsmittel III
Aufgetragen 3 µl

Die Abwesenheit von K^+ und der Butylamin-Überschuß in der Analysen-Flüssigkeit läßt die Testsubstanzen 5a und 6b an gleicher Stelle liegen. Es wird Streifenbildung beobachtet, wobei die Hauptmenge der Analysensubstanz zwischen den Testverbindungen 6 und 6b läuft.

Nach dem völligen Einengen der Reaktionslösung wurde der ölige Rückstand mit 30 ml H_2O 15 min zum Sieden erhitzt. Nach Kühlung wurde das abgeschiedene $(C_4H_9NH)_2SO_2$ mit wenig Aceton in Lösung gebracht und zur Oxydation von $SO_3^=$ wenige ml 3 proz. H_2O_2 zugegeben. Zur Chromatographie wurden 0.6 g KOH im Hydrolysat gelöst.

Bild 33

Lösungsmittel II
Aufgetragen 3 µl A
Sbst. 1, 5 neben sehr
wenig 4a

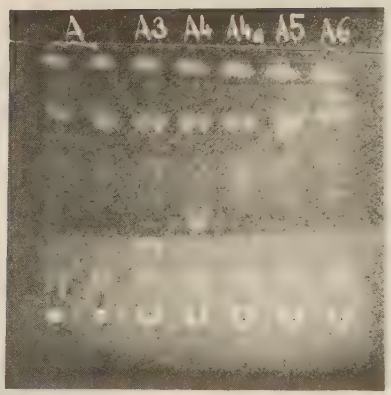
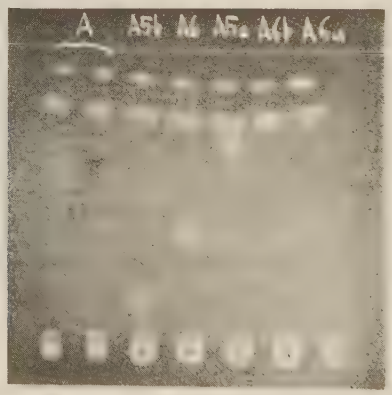


Bild 34

Lösungsmittel III
Aufgetragen 3 µl A
Sbst. 6b, 6a



Einen Überblick über die Mengen dieser im schwach alkalischen Milieu entstandenen Hydrolysenprodukte lieferten zwei Analysen, die wie unter 6. (s.S. 58) beschrieben, durchgeführt wurden.

$(NSOCl)_3$ mg	661.9	720.2
(mMol)	(2.26)	(2.46)
Aniliniumchlorid mg	314.6	352.2
$(Cl^-/(NSOCl)_3)$	(1.07)	(1.10)
$(C_4H_9NH)_2SO_2$	88.2	106.6
Smp., Analysen-Nr.	122°	119-123°,I
$((C_4H_9NH)_2SO_2/(NSOCl)_3)$	(0.19)	(0.21)
$C_4H_9NH \cdot SO_2 \cdot NH_2 \triangleq$ mg $BaSO_4$	189.4	228.4
$(C_4H_9NH \cdot SO_2 \cdot NH_2/(NSOCl)_3)$	(0.36)	(0.40)
$BaSO_4$(I) mg	468.3	411.4
$(S_I/(NSOCl)_3)$	(0.89)	(0.72)
$BaSO_4$(II) mg	753.0	823.0
$(S_{II}/(NSOCl)_3)$	(1.43)	(1.43)

Analyse-Nr. 1 4.540 mg Sbst.: 7.770 mg CO_2, 3.849 mg H_2O
$(C_4H_9NH)_2SO_2$ Gef. C 46.7 H 9.5
(208.3) Ber. " 46.1 " 9.7

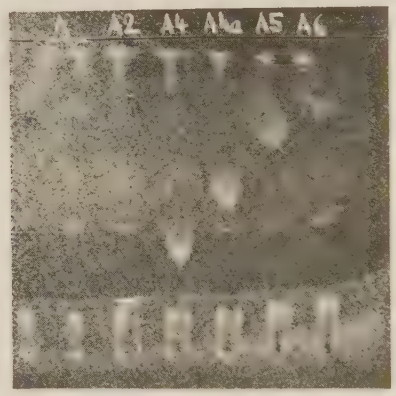
10) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit Anilin in der Kälte; Umsetzung des entstehenden Reaktions-Gemisches mit 98 proz. n-Butylamin bei 0° C

631 mg (2.16 mMol) Sulfanurchlorid werden in ätherischer Lösung mit Anilin umgesetzt und 296 mg (2.28 mMol) Aniliniumchlorid $\triangleq$ 1.06 $Cl^-/(NSOCl)_3$ erhalten.

Das gelbe, ätherische Filtrat wird bei 0° C mit 10 ml 98 proz. Butylamin versetzt und bei Raumtemperatur und 20 Torr ohne zusätzliche Heizung völlig eingeengt. Der gelbe, ölige Rückstand wird in 20 ml H_2O

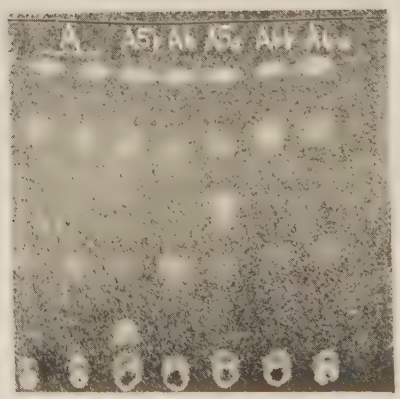
bis zur Lösung 20 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden zur Oxydation von $SO_3^=$ wenige ml 3 proz. H_2O_2 zugegeben und ausgeschiedenes Dibutylsulfamid durch Zugabe von wenig Aceton in Lösung gebracht. Zur Chromatographie werden im Hydrolysat 0.5 g KOH gelöst.

Bild 35



Lösungsmittel II
Aufgetragen 2 µl A
Sbst. 1, wenig 4
und 4a

Bild 36



Lösungsmittel III
Aufgetragen 2 µl A
Sbst. 6, 6b, 6a

Die Chromatogramme zeigen im Gegensatz zur Umsetzung von Sulfanurchlorid mit Anilin und wasserfreiem Butylamin (9. s.S. 73), daß bei der Reaktion mit Anilin und 98 proz. Butylamin und anschließender, schwach alkalischer Hydrolyse kein Imidodisulfamid, sondern nunmehr Sulfamid neben weniger Sulfaminat entsteht.

Eine quantitative Bestimmung der Hydrolysenprodukte wurde in zwei Versuchen wie unter 6. (s.S. 58) beschrieben ausgeführt, wobei Monobutylsulfamid, nach Filtration von Dibutylsulfamid bei 0° C aus wäßriger Lösung, durch viermaliges Ausschütteln mit Äther weitgehend abgetrennt wurde.

In einem dritten Versuch wurde das Hydrolysat 2 h im Flüssigkeitsextraktor mit Äther extrahiert, und so Dibutyl- und Monobutylsulfamid zusammen vollständig abgetrennt. Nach Eindunsten des ätherischen Extraktes bei 20° C und 20 Torr hinterblieb ein öliger Rückstand, der mit 15 ml CH_3OH aufgenommen und chromatographiert wurde (Bild 39). Nachfolgend wurde die methanolische Lösung mit 100 ml H_2O aufgenommen, Methanol verkocht, gekühlt und Dibutylsulfamid filtriert. Im Filtrat wurde mit Nitrit und Säure Monobutylsulfamid zersetzt und als $BaSO_4$ bestimmt.
Es wurden so folgende Analysen ermittelt:

$(NSOCl)_3$ mg	610.6	630.0	713.2
(mMol)	(2.09)	(2.15)	(2.44)
Aniliniumchlorid mg	278.9	291.9	343.9
$(Cl^-/(NSOCl)_3)$	(1.03)	(1.05)	(1.09)
$(C_4H_9NH)_2SO_2$	94.3	143.5	136.4
Smp.	128-129°	128-129°	127°
$((C_4H_9NH)_2SO_2/(NSOCl)_3)$	(0.22)	(0.32)	(0.27)
$C_4H_9NH \cdot SO_2 \cdot NH_2 \triangleq$ mg $BaSO_4$	279.5	293.6	416.8
Bild	37	38	
$(C_4H_9NH \cdot SO_2 \cdot NH_2/(NSOCl)_3)$	(0.57)	(0.58)	(0.73)
$BaSO_4$(I) mg	498.7	515.5	577.3
$(S_I/(NSOCl)_3)$	(1.02)	(1.03)	(1.01)
$BaSO_4$(II) mg	530.1	483.1	473.0
$(S_{II}/(NSOCl)_3)$	(1.09)	(0.96)	(0.83)

Bilder

37

38

Lösungsmittel III
Aufgetragen je 2 µl A

Bild 39

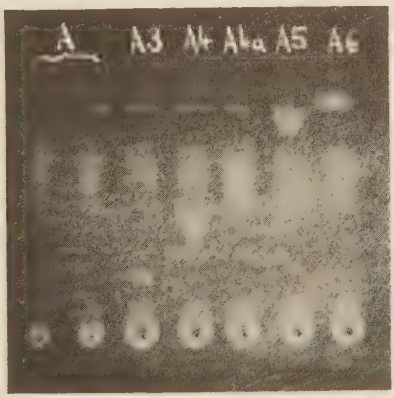
Lösungsmittel III
Aufgetragen je 3 µl A

11) Reaktion von α-$(NSOCl)_3$ mit Anilin in der Kälte; Umsetzung des entstehenden Reaktions-Gemisches mit 98 proz. n-Butylamin bei Siedehitze

430 mg (1.47 mMol) Sulfanurchlorid wurden in Äther mit Anilin umgesetzt. 208 mg (1.60 mMol) Aniliniumchlorid ≙ 1.09 $Cl^-/(NSOCl)_3$.

Das gelbe, ätherische Filtrat wurde mit 20 ml 98 proz. Butylamin versetzt. Nach Abdestillieren des Äthers wurde die zurückbleibende Reaktionslösung 40 min unter Rückfluß-Kühlung zum Sieden erhitzt. Nachfolgend wurde mit 20 ml H_2O verdünnt, in der Hitze der Butylamin-Überschuß verjagt und das Hydrolysat auf -20° C gekühlt. Es kristallisierten 377 mg (1.81 mMol) sym. Dibutylsulfamid ≙ 1.23 $(C_4H_9NH)_2SO_2/(NSOCl)_3$. Zur Chromatographie wurde das wäßrige Filtrat mit 6 ml 1n KOH versetzt.

Bild 40



Lösungsmittel II
Aufgetragen 2.5 µl A
Sbst. 1, 4a, wenig 5

Zur quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte wurde nach der Umsetzung mit 98 proz. Butylamin bei Siedehitze der größte Teil des Butylamin-Überschusses verjagt, der Rückstand (wenige ml Hydrolysat) mit 100 ml H_2O aufgenommen und $SO_3^=$ mit einigen ml 3 proz. H_2O_2 oxydiert. Nachfolgend wurde mit Eisessig eben angesäuert, auf 0° C gekühlt und abgeschiedenes Dibutylsulfamid filtriert.

Es erwies sich als günstig, Anilin vor der Weiterverarbeitung des wäßrigen Filtrates auf $BaSO_4$(I) und $BaSO_4$(II) mit 30 ml Äther auszuschütteln.

Folgende Analysen wurden erhalten:

$(NSOCl)_3$ mg	420.9	379.5	439.4
(mMol)	(1.44)	(1.30)	(1.50)
Aniliniumchlorid mg	198.3	181.2	213.0
$(Cl^-/(NSOCl)_3)$	(1.06)	(1.08)	(1.09)
$(C_4H_9NH)_2SO_2$ mg	397.7	365.2	420.5
Smp., Analyse-Nr.	127°	125-128°,1	128°
$((C_4H_9NH)_2SO_2/(NSOCl)_3)$	(1.33)	(1.35)	(1.34)
$BaSO_4$(I) mg	327.3	298.4	341.2
$(S_I/(NSOCl)_3)$	(0.97)	(0.99)	(0.97)
$BaSO_4$(II) mg	152.3	150.7	192.3
$(S_{II}/(NSOCl)_3)$	(0.45)	(0.50)	(0.55)

Analyse-Nr. 1 261.1 mg Sbst.: 291.5 mg $BaSO_4$

Gef. S 15.3

$(C_4H_9NH)_2SO_2$ Ber. " 15.4

(208.3)

Literaturverzeichnis

1) F. Ephraim u. M. Gurewitsch, Ber. dtsch. chem. Ges., 43, 138 (1910)

2) A. W. Kirssanow, Iswestija Akad. Nauk. SSSR, Otdelenije chimitscheskich Nauk, 426 (1950); ref. C 1951, I, 3168

3) M. Goehring, J. Heinke, H. Malz u. G. Roos, Z. anorg. allg. Chem., 273, 200 (1953)

4) M. Goehring u. H. Malz, Z. f. Naturforschg., 9b, 567 (1954)

5) M. Goehring, Ergebnisse u. Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, Akademie-Verlag-Berlin 1957, S. 99

6) A. Müller, Diplom-Arbeit Erlangen 1960

7) G. Heinze u. A. Meuwsen, Z. anorg. allg. Chem., 275, 52 (1954)

8) K. Fischer u. K. R. Andress, Z. anorg. allg. Chem., 281, 169 (1955)

9) A. M. Paquin, Angew. Chem., 60, 316 (1948)

10) A. W. Kirssanow u. Ju. M. Solotow, J. allg. Chem. (russ.) 20, 1790 (1950)

11) W. Oberseither, Dissertation Erlangen 1958

12) A. Meuwsen, Ber. dtsch. chem. Ges., 69, 937 (1936)

13) H. Stamm u. H. Wintzer, Ber. dtsch. chem. Ges., 71, 2212 (1938)

14) M. Goehring, Ber. dtsch. chem. Ges., 80, 110 (1947)

15) M. Goehring, H. Hohenschutz u. R. Appel, Z. f. Naturforschung 9b, 678 (1954)

16) Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Band IX, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, S. 670

17) J. L. Huston, J. Amer. chem. Soc., 72, 3049 (1951)

18) M. Goehring, H. Hohenschutz u. J. Ebert, Z. anorg. allg. Chem., 276, 47 (1954)

19) A. Lüttringhans, J. Jander u. R. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges., 92, 1756 (1959)

20) W. Marckwald, M. Wille, Ber. dtsch. chem. Ges., 56 B, 1319 (1923)

21) H. Jonas, Z. anorg. allg. Chem., 265, 273 (1951)

22) J. M. Kogan u. V. M. Dziomiko, Zhur. Obstscheĭ Khim 23, 1234 (1953); ref. C.A. 47, 12280 (1953)

23) Zusammenfassung von G. Cilento, Chem. Reviews 60, 147 (1960)

24) P. Köchlin u. K. Heumann, Ber. dtsch. chem. Ges., 15, 1736 (1882)

25) O. Ruff, Chem. Ztg., 30, 1225 (1906)

26) A. Wohl u. F. Koch, Ber. dtsch. chem. Ges., 43, 3295 (1910)

27) W. Eller u. L. Klemm, Ber. dtsch. chem. Ges., 55, 217 (1922)

28) H. B. Van der Heijde, Rec. trav. chim., 73, 462 (1954)

29) H. A. Lehmann u. G. Kempe, Z. anorg. allg. Chem., 307, 79 (1960)

30) C. R. Sanger u. E. R. Riegel, Z. anorg. allg. Chem., 76, 79 (1912)

31) E. Hayek, A. Engelbrecht u. F. Wagner, Mh. Chem., 83, 939 (1952)

32) H. A. Lehmann u. G. Ladwig, Z. anorg. allg. Chem., 284, 1 (1956)

33) H. Oertel, Dissertation Erlangen 1957

34) R. Graf, Ber. dtsch. chem. Ges., 92, 509 (1959)

35) Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Band IX, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, S. 398 u. 605

36) W. Königs, Ber. dtsch. chem. Ges., 7, 1163 (1874)

37) W. Autenrieth u. P. Rudolph, Ber. dtsch. chem. Ges., 34, 3469 (1901

38) W. Autenrieth u. J. Koburger, Ber. dtsch. chem. Ges., 36, 3626 (1903)

39) P. W. Clutterbuck u. J. B. Cohen, Journ. Chem. Soc., 121, 120 (1922

40) P. Baumgarten, Die Chemie 55, 115 (1942)

41) F. M. Wieninger, C. 1936, II 4264

42) Dr. E. Eberius, Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Lösung, Verlag Chemie 1954

43) C. W. Foulk u. A. T. Bawden, J. Amer. chem. Soc., 48, 2045 (1926)

44) E. Stahl, Chem. Ztg., 82, 323 (1958)

45) G. Brauer, Handbuch d. Präp. Anorg. Chem., 1. Auflage (1954), S. 1144

46) P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges., 69, 1935 (1936)

47) K. H. Reichelt, Dissertation Erlangen 1959

48) A. V. Kirsanov u. Yu. M. Zolotov, Zhur. Obshcheĭ Khim., 28, 343 (1958); ref. C.A. 52, 13664 (1958)

49) A. V. Kirsanov u. Yu. M. Zolotov, ebenda 22, 2038 (1952); ref. C.A. 47, 9252 (1953)

50) M. C. Taylor, R. B. Mac Mullin u. C. A. Gammal, J. Amer. chem. Soc., 47, 395 (1925)

Lebenslauf

Am 26. Februar 1934 wurde ich als Sohn der Eheleute Wilhelm und Maria Müller in Nürnberg geboren. Meine Mutter war Putzmacher-Meisterin mein Vater ist Verwaltungsangestellter.

In Nürnberg besuchte ich von 1939 bis 1944 die Volksschule, von 1944 bis 1953 die Dürer-Oberrealschule, an der ich 1953 das Reifezeugnis erhielt.

Nach einjähriger Praktikantentätigkeit im chemischen Laboratorium des Elektrowerks der Nürnberger Schraubenfabrik begann ich im November 1954 an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg Chemie zu studieren. Im Juni 1957 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im November 1958 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Im Dezember 1958 heiratete ich. 1961 wurde mein Söhnchen Andreas geboren.

Meine Diplom- und Doktorarbeit führte ich am hiesigen Institut für Anorg. Chemie aus, wo ich von November 1958 bis Dezember 1960 als wissenschaftliche Hilfskraft, seither als Verwalter einer Assistentenstelle beschäftigt war.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN